5ª Edición

Química Cuántica



Ira N. Levine

Química Cuántica
5.ª edición

IRA N. LEVINE
Chemistry Department
Brooklyn College
City University of New York
Brooklyn, New York

Traducción

Dr. Alberto Requena Rodríguez
Catedrático de Universidad

Dr. Adolfo Bastida Pascual
Profesor Titular de Universidad

Dr. José Zúñiga Román
Profesor Titular de Universidad

Departamento de Química Física
Universidad de Murcia



Madrid • México • Santafé de Bogotá • Buenos Aires • Caracas • Lima • Montevideo
San Juan • San José • Santiago • São Paulo • White Plains

Datos de catalogación bibliográfica

LEVINE, IRA N.
QUÍMICA CÚANTICA. 5.ª edición

PEARSON EDUCACIÓN, S. A., Madrid, 2001

ISBN: 84-205-3096-4
Materia: Química física 544

Formato 195 × 250 Páginas: 736

Núñez de Balboa, 120
28006 MADRID

LEVINE, IRA N.
QUÍMICA CUÁNTICA. 5.ª edición

ISBN: 84-205-3096-4
Depósito legal: M. 31.396-2001

PRENTICE HALL es un sello editorial autorizado de PEARSON EDUCACIÓN, S. A.

Traducido de:
QUANTUM CHEMISTRY Fifth Edition by Ira N. Levine
Copyright © 2001, por Pearson Education S. A.
ISBN: **0-13-685512-1**

Edición en español:

Equipo editorial:
Editora: Isabel Capella
Asistente editorial: Sonia Ayerra
Equipo de producción:
Director: José A. Clares
Técnico: José A. Hernán
Diseño de cubierta: Mario Guindel, Yann Boix y Lía Sáenz
Impreso por Lavel, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN



Este libro ha sido impreso con papel y tintas ecológicos

Contenido

Prólogo

Este libro está dirigido a cursos de química cuántica de postgrado y de estudios universitarios avanzados.

El nuevo material de la quinta edición incluye:

- El método de Numerov para la resolución numérica de la ecuación de Schrödinger unidimensional (Secciones 4.4, 6.9 y 13.2)
- Métodos de escalado lineal (Sección 15.5)
- Potenciales electrostáticos moleculares (Sección 15.8)
- Búsqueda de conformaciones (Sección 15.12)
- Frecuencias vibracionales (Sección 15.13)
- Propiedades termodinámicas (Sección 15.14)
- Programas de química cuántica ab initio (Secciones 15.15 y 15.16)
- Métodos combinados (Sección 15.21)
- Efectos del disolvente (Secciones 15.22 y 16.7)
- Los métodos ONIOM, IMOMO e IMOMM (Sección 15.26)

Los siguientes temas han sido ampliados significativamente:

- Teoría del funcional de densidad (Sección 15.20)
- Método de mecánica molecular (Sección 16.6)
- Métodos semiempíricos (Sección (16.5)
- Optimización de geometrías (Sección 15.11)
- Comparación de métodos (Capítulo 17)

El papel cada vez más importante de la química cuántica hace deseable que los estudiantes de todas las áreas de la química comprendan los métodos modernos de cálculo de estructuras electrónicas, y este libro se ha escrito con este objetivo en mente.

He intentado dar explicaciones claras y completas, sin enmascarar los puntos difíciles o sutiles. Las deducciones se realizan con suficiente detalle como para que puedan seguirse con facilidad, intentando evitar recurrir, en la medida de lo posible, a la frustrante frase "puede demostrarse que". Mi propósito ha sido proporcionar a los estudiantes un conocimiento sólido de los aspectos físicos y matemáticos de la mecánica cuántica y de la estructura electrónica molecular. Este libro ha sido diseñado para que resulte de utilidad a los estudiantes de todas las ramas de la química, no sólo a los futuros químicos cuánticos. Sin embargo, la materia se expone de tal manera que aquellos que continúen con el estudio de la química cuántica tengan una base sólida y no se vean limitados por conceptos erróneos.

Uno de los obstáculos con el que se enfrentan muchos estudiantes de química a la hora de aprender mecánica cuántica es la falta de familiaridad con las matemáticas necesarias para su estudio. En este texto he incluido tratamientos detallados sobre operadores, ecuaciones diferenciales, ecuaciones lineales simultáneas y el resto de los temas necesarios. En lugar de dedicar un capítulo introductorio o una serie de apéndices a las matemáticas, he preferido integrarlas con la física y la química. La aplicación sobre la marcha de las matemáticas a la resolución de un problema mecanocuántico hace que tengan más sentido para el estudiante que si se estudia por separado. También he tenido en cuenta la limitada base de física que tienen muchos estudiantes de química, por lo que he repasado muchos aspectos de la física.

Este libro ha mejorado apreciablemente gracias a las revisiones y sugerencias de Leland Allen, N. Colin Baird, James Bolton, Donald Chesnut, Melvyn Feinberg, Gordon A. Gallup, David Goldberg, Warren Hehre, Hans Jaffé, Neil Kestner, Harry King, Peter Kollman, Errol Lewars, Joel Liebman, Frank Meeks, Robert Metzger, William Palke, Gary Pfeiffer, Russell Pitzer, Kenneth Sando, Harrison Shull, James J. P. Stewart, Richard Stratt, Arieh Warshel y Michael Zerner. Algunas partes de esta quinta edición han sido revisadas por Steven Bernasek, W. David Chandler, R. James Cross, David Farrelly, Tracy Hamilton, John Head, Miklos Kertesz, Mel Levy, Pedro Muiño, Sharon Palmer y John S. Winn. El curso de Robert Gotwals sobre química computacional en el North Carolina Supercomputing Center me ha permitido adquirir experiencia en el uso de supercomputadores. Deseo expresar mi agradecimiento a todas estas personas y a varios correctores anónimos.

Cualquier sugerencia que los lectores deseen realizar para mejorar el libro será siempre bien recibida.

Ira N. Levine
INLevine@brooklyn.cuny.edu

Prólogo a la edición en español

Es muy difícil y, en todo caso, resulta poco frecuente que una obra, sea del género que fuere, supere el paso del tiempo. Acontece muy pocas veces, para cualquier tipo de obra humana y seríamos capaces de enumerar, sin pestañear al ser tan pocos, los casos en que se ha logrado alcanzar el peldaño del recuerdo y el reconocimiento como obra perdurable. Cuando la obra es científica la rareza de que se dé tal acontecimiento, se acentúa, habida cuenta de que la Ciencia, por ventura, disfruta de ese trato de favor que es el de dudar y poner en cuestión de forma permanente y constante, hasta sus más firmes convencimientos. De esta forma el edificio de la Ciencia nunca está finalizado y más de una vez se ha vuelto a los primeros principios para reconstruir, encajar, explicar, superar, argumentar y sobre todo razonar **qué son las cosas**. Es una tradición ya, que hunde sus raíces en el pensamiento y método que nos legó Galileo y al cual han contribuido y contribuyen, de forma constante e incansable, cientos de mujeres y hombres, científicos, a lo largo y ancho del mundo. Por eso, en Ciencia ocurre tan pocas veces que algo perdure de modo que, cuando se da tal circunstancia, se suele celebrar y reconocer con resonancia de gran alcance, casi universal.

Estamos ante uno de esos casos, propios de las grandes cosas que mejoran con el tiempo. Porque al hablar de superar el paso del tiempo, entendemos que el parámetro tiempo, lejos de intervenir, como suele hacerlo, en una compleja ecuación que da como resultado un deterioro o una superación de lo propuesto o realizado, aquí, hablamos de incluso una mejora con su paso, con el discurrir del tiempo. La obra que nos ocupa, *Química Cuántica* de Ira N. Levine, es uno de estos casos. Desde principios de la década de los setenta han sido miles los estudiantes de licenciatura y doctorado que se han iniciado en los, aparentemente intrincados pero fascinantes al mismo tiempo, caminos de la teoría cuántica de las moléculas para fundamentar las propiedades de estas y predecir su comportamiento. Y lo han podido hacer, en gran medida, al disponer de una excelente herramienta, como han sido las sucesivas ediciones en lengua inglesa (hasta cinco contamos hoy) y también en lengua española (esta que tiene en sus manos es la segunda edición, que corresponde a la quinta y última en lengua inglesa).

Hasta la quinta edición en lengua inglesa las sucesivas ediciones se han ido construyendo poco a poco haciendo, pues, uso del mejor ingrediente con que nos suele sorprender la propia naturaleza: la **parsimonia**. El tiempo va decantando las hipótesis y va situando las cosas como si se tratara de un encaje en el que las más finas hilaturas deben encontrar las más bellas formas estéticas. Esta edición está plagada de excelentes ejemplos de incorporación de razonamientos, argumentos, matices, datos, experimentos, y un largo etcétera que han ido viendo la luz en diferentes momentos a lo largo de estos años.

Así es que la quinta edición en lengua inglesa se ha ido conformando con las aportaciones corregidas y aumentadas de los avances recientes. Como el buen vino, esta obra mejora con el tiempo y estamos seguros que participarán de nuestra opinión cuando disfruten de su contenido. Parecía obvio el que una obra de esta naturaleza que está sirviendo de elemento de estudio y consulta para tantos estudiosos, se actualizase también en español. Pearson Educación no ha dudado un solo instante en acometer la tarea de disponer la versión en español, a nuestro juicio

con entusiasmo parejo al que empleó en la actualización en la edición en lengua inglesa. Es de agradecer la excelente disposición de un grupo editorial como Pearson Educación para ofertar lo mejor de su catálogo en las mejores condiciones y buena prueba de ello es esta versión en español de la *Química Cuántica* de Ira N. Levine.

Nosotros hemos disfrutado con este trabajo. Ha sido una tarea formidable en tiempo y dedicación que hemos realizado con un detalle escrupuloso de todos los matices y hemos cuidado, enormemente, el que no se deslicen errores (los errores detectados en la quinta edición en lengua inglesa han sido corregidos, así como otros detectados por el profesor Ira N. Levine que nos ha hecho saber en comunicación privada), ni siquiera tipográficos, cosa harto difícil, pero que esperamos haber logrado. En todo caso si se diera alguna excepción y la detectaran, hágannosla saber; sin duda contribuirá a mejorar las cosas presentes y futuras. La satisfacción proviene del hecho de sabernos en disposición de facilitar la tarea de aprender a quienes pretendan iniciarse o trabajar en el fascinante mundo de la Química Cuántica. Salta a la vista el rigor, la amenidad, los excelentes ejemplos, los innumerables problemas como apoyo, la estructuración, la actualización y un largo etcétera que espero compartamos con un sinfín de lectores. Al profesor Levine queremos reconocer, además, su amabilidad materializada en este agradecimiento que nos brinda : **"I am very pleased that the fifth edition of my quantum chemistry textbook is being made available in a Spanish translation. I wish to thank the translators, Professors Alberto Requena, Adolfo Bastida and José Zuñiga"**.

Expresamos nuestro agradecimiento a muchas personas que han hecho posible esta versión en lengua española, de la quinta edición de la *Química Cuántica* de Ira N. Levine. A los muchos estudiantes que han experimentado con partes del texto, con opiniones, aportaciones, etcetera que nos han persuadido de la excelencia del mismo. En especial a los alumnos de quinto curso de la Licenciatura en Ciencias Químicas de la Universidad de Murcia, Olga González, José Ramón Sempere y al alumno de Doctorado José Miguel Bolarín, que han aportado su paciencia y pericia en la composición del texto, en especial de las innumerables fórmulas y ecuaciones. Por último, nuestro máximo reconocimiento a la Editora de la División Universitaria de Pearson Educación, Dª Isabel Capella que ha impulsado con decisión esta obra con el firme convencimiento de que la aportación vale la pena.

Dr. Alberto Requena Rodríguez
Catedrático de Universidad
rqna@um.es

Dr. Adolfo Bastida Pascual
Profesor Titular de Universidad
bastida@um.es

Dr. José Zúñiga Román
Profesor Titular de Universidad
zuniga@um.es

Departamento de Química Física
Universidad de Murcia
España

CAPÍTULO 1

La ecuación de Schrödinger

1.1 QUÍMICA CUÁNTICA

A finales del siglo diecisiete Isaac Newton descubrió la ***mecánica clásica***, las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos. A principios del siglo veinte, los físicos encontraron que la mecánica clásica no describe correctamente el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones y los núcleos de los átomos y las moléculas. El comportamiento de estas partículas está regido por un conjunto de leyes denominado ***mecánica cuántica***.

La aplicación de la mecánica cuántica a los problemas de la química constituye la ***Química Cuántica***. La influencia de la química cuántica es manifiesta en todas las ramas de la química. Los químicos físicos utilizan la mecánica cuántica para calcular (con la ayuda de la mecánica estadística) propiedades termodinámicas (por ejemplo, la entropía, la capacidad calorífica) de los gases; para interpretar los espectros moleculares, lo que permite la determinación experimental de propiedades moleculares (por ejemplo, longitudes de enlace y ángulos de enlace, momentos dipolares, barreras de rotación interna, diferencias de energía entre isómeros conformacionales); para calcular propiedades moleculares teóricamente; para calcular propiedades de los estados de transición de las reacciones químicas, lo que permite estimar las constantes de velocidad; para comprender las fuerzas intermoleculares; y para estudiar el enlace en los sólidos.

Los químicos orgánicos usan la mecánica cuántica para estimar las estabilidades relativas de las moléculas, calcular las propiedades de los intermedios de reacción, investigar los mecanismos de las reacciones químicas y analizar los espectros RMN.

Los químicos analíticos utilizan de forma habitual los métodos espectroscópicos. Las frecuencias y las intensidades de las líneas de un espectro sólo pueden entenderse e interpretarse adecuadamente mediante el uso de la mecánica cuántica.

Los químicos inorgánicos usan la teoría del campo ligando, un método mecanocuántico aproximado, para predecir y explicar las propiedades de los iones complejos de los metales de transición.

El gran tamaño de las moléculas biológicamente importantes hace que los cálculos mecanocuánticos de las mismas sean extremadamente difíciles. Sin embargo, los bioquímicos están comenzando a sacar provecho de los estudios mecanocuánticos de conformaciones de moléculas biológicas, de enlaces enzima-substrato y de solvatación de moléculas biológicas.

En la actualidad, varias compañías venden programas de computador para realizar cálculos químico-cuánticos moleculares. Estos programas están diseñados para que puedan ser utilizados no sólo por los químicos cuánticos, sino por cualquier químico.

1.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

El desarrollo de la mecánica cuántica comenzó en el año 1900 con el estudio que realizó Planck sobre la luz emitida por sólidos calentados, así que comenzaremos analizando la naturaleza de la luz.

En 1801, Thomas Young dió pruebas experimentales convincentes de la naturaleza ondulatoria de la luz, observando los efectos de difracción e interferencia que se producían cuando la luz pasaba a través de dos pequeños orificios adyacentes. (La *Difracción* es la desviación que sufre una onda cuando bordea un obstáculo. La *Interferencia* es la combinación de dos ondas de la misma frecuencia para dar una onda cuya intensidad en cada punto del espacio es la suma vectorial o algebraica de las intensidades de las ondas que interfieren. Véase cualquier libro de física de primer curso).

Alrededor de 1860, James Clerk Maxwell formuló cuatro ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Maxwell, que unificaron las leyes de la electricidad y del magnetismo. Las ecuaciones de Maxwell predecían que una carga eléctrica acelerada debía irradiar energía en forma de ondas electromagnéticas, es decir ondas formadas por campos eléctricos y magnéticos oscilantes. La velocidad predicha por las ecuaciones de Maxwell para estas ondas resultó ser la misma que la velocidad de la luz medida experimentalmente. Maxwell concluyó, pues, que la luz es una onda electromagnética.

En 1888, Heinrich Hertz detectó ondas de radio producidas por cárgas aceleradas en descargas eléctricas, tal como predecían las ecuaciones de Maxwell. Este hecho terminó de convencer a los físicos de que la luz era realmente una onda electromagnética.

Todas las ondas electromagnéticas viajan a la velocidad $c = 2.998 \times 10^8$ m/s en el vacío. La frecuencia ν y la longitud de onda λ de una onda electromagnética están relacionadas por

$$\lambda\nu = c \qquad \textbf{(1.1)*}$$

(Es aconsejable que las ecuaciones marcadas con un asterisco después del número se memoricen.) Las ondas electromagnéticas se denominan habitualmente de diferente forma dependiendo de sus frecuencias. Así tenemos, por orden de frecuencia creciente ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos X y rayos gamma. Utilizaremos el término ***luz*** para designar cualquier tipo de radiación electromagnética. Las longitudes de onda de las radiaciones visible y ultravioleta se daban antes en ***angstroms*** (Å) y ahora se expresan en ***nanómetros*** (nm):

$$1\,\text{nm} = 10^{-9}\,\text{m}, \qquad 1\text{A} = 10^{-10}\,\text{m} = 0.1\,\text{nm} \qquad \textbf{(1.2)*}$$

A finales de 1800, los físicos midieron la intensidad de la luz emitida por un cuerpo negro caliente a una temperatura fija en función de la frecuencia. Un *cuerpo negro* es un objeto que absorbe toda la luz que incide sobre el mismo. Una buena aproximación a un cuerpo negro es una cavidad con un agujero minúsculo. Cuando los físicos utilizaron la mecánica estadística y el modelo ondulatorio de la luz para predecir las curvas de intensidad frente a la frecuencia de la radiación emitida por el cuerpo negro, obtuvieron un resultado en el tramo de altas frecuencias que estaba en completo desacuerdo con las curvas observadas experimentalmente.

En 1900, Max Planck desarrolló una teoría que reproducía de forma excelente las curvas experimentales de la radiación del cuerpo negro. Planck supuso que los átomos del cuerpo negro podían emitir energía en forma de luz, pero solamente en cantidades dadas por $h\nu$, donde ν es la frecuencia de la radiación y h es una constante de proporcionalidad, llamada ***constante de Planck***. Utilizando el valor $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J·s obtuvo curvas teóricas que reproducían de forma precisa las curvas experimentales del cuerpo negro. El trabajo de Planck supuso el nacimiento de la mecánica cuántica.

La hipótesis de Planck de que solamente pueden emitirse ciertas cantidades de energía eletromagnética radiante (es decir, que la emisión está ***cuantizada***) estaba en franca contradicción con todas las ideas preestablecidas de la física. La energía de una onda está relacionada con su amplitud, y la amplitud varía continuamente de cero en adelante. Además, de acuerdo con la mecánica Newtoniana, la energía de un cuerpo material varía, también, de forma continua, por lo que era de esperar que ocurriese lo mismo con la energía de los átomos. Si la energía de los átomos y la de las ondas electromagnéticas toma valores continuos, entonces la energía de la radiación electromagnética emitida por los átomos también debe variar continuamente. Sin embargo, solamente introduciendo la hipótesis de emisión cuantizada de la energía se obtienen las curvas correctas de la radiación del cuerpo negro.

La cuantización de la energía se utilizó por segunda vez para explicar el efecto fotoeléctrico. En el *efecto fotoeléctrico*, la luz que incide sobre un metal provoca la emisión de electrones. La energía de la onda es proporcional a su intensidad y no está relacionada con su frecuencia, de manera que la descripción de la luz en forma de ondas electromagnéticas predice que la energía cinética del fotoelectrón emitido aumenta conforme lo hace la intensidad de la radiación y que dicha energía no cambia con la frecuencia. En lugar de ello se observa que la energía cinética del electrón emitido es independiente de la intensidad de la luz y aumenta con su frecuencia.

En 1905, Einstein mostró que estas observaciones experimentales podían explicarse suponiendo que la luz estaba compuesta por ciertas entidades corpusculares (llamadas ***fotones***), cada uno de ellos con una energía dada por

$$E_{\text{fotón}} = h\nu \qquad \textbf{(1.3)*}$$

Cuando un electrón del metal absorbe un fotón, parte de su energía se utiliza para vencer las fuerzas que mantienen al electrón en el interior del metal, y el resto se transforma en energía cinética del electrón que abandona el metal. La conservación de la energía implica que $h\nu = \Phi + T$, donde Φ es la energía mínima necesaria para que un electrón escape del metal (la *función de trabajo* del metal) y T es la energía cinética máxima del electrón emitido. Un incremento de la frecuencia de la luz ν provoca el aumento de la energía del fotón y, por tanto, de la energía cinética del electrón emitido. Un incremento de la intensidad de la luz a una frecuencia dada, aumenta el número de fotones que golpean al metal y, por tanto, el número de electrones que se emiten, pero no cambia la energía cinética de cada uno de ellos.

El efecto fotoeléctrico pone de manifiesto que la luz puede mostrar un comportamiento corpuscular, además del comportamiento ondulatorio que manifiesta en los experimentos de difracción.

Consideremos ahora la estructura de la materia.

A finales del siglo diecinueve, las investigaciones llevadas a cabo en tubos de descarga y sobre la radioactividad natural pusieron de manifiesto que los átomos y las moléculas están formados por partículas cargadas. Los electrones tienen carga negativa. El protón tiene una carga positiva igual, en magnitud, a la del electrón, pero de signo opuesto y es 1836 veces más pesado que el electrón. El tercer constituyente de los átomos, el neutrón (descubierto en 1932) no tiene carga y es ligeramente más pesado que el protón.

A principios de 1909, Rutherford, Geiger y Marsden hicieron pasar repetidamente un haz de partículas alfa a través de láminas metálicas delgadas y observaron las desviaciones que se producían al hacerlas incidir sobre una pantalla fluorescente. Las partículas alfa son núcleos de helio, cargados positivamente, que se obtienen en desintegraciones radioactivas naturales. La mayoría de las partículas alfa atravesaban las láminas metálicas prácticamente sin desviarse pero, sorprendentemente, unas pocas sufrían una desviación grande y algunas de ellas rebotaban hacia atrás. Para que se produzcan desviaciones grandes es necesario que las cargas se aproximen mucho, de forma que la fuerza repulsiva culombiana sea grande. Si la carga positiva estuviese dispersa en el interior del átomo (como J.J. Thomson había propuesto en 1904), al penetrar en el mismo una

partícula alfa de alta energía la fuerza repulsiva disminuiría hasta anularse en el centro del átomo, de acuerdo con la teoría electrostática clásica. Por tanto, Rutherford concluyó que las grandes desviaciones observadas sólo podían ocurrir si la carga positiva estaba concentrada en un núcleo pesado y diminuto.

Un átomo está formado por un pequeño núcleo pesado (de 10^{-13} a 10^{-12} cm de radio) compuesto de neutrones y de Z protones, donde Z es el número atómico. Fuera del núcleo hay Z electrones. Las partículas cargadas interactúan de acuerdo con la ley de Coulomb. (Los nucleones se mantienen unidos en el interior del núcleo mediante intensas fuerzas nucleares de corto alcance, de las que no nos ocuparemos aquí.) El radio de un átomo es aproximadamente de un angstrom como muestran, por ejemplo, los resultados obtenidos a partir de la teoría cinética de gases. Las moléculas tienen más de un núcleo.

Las propiedades químicas de los átomos y moléculas están determinadas por sus estructuras electrónicas, de manera que es necesario plantearse cuál es la naturaleza del movimiento y la energía de los electrones. Puesto que el núcleo es mucho más pesado que el electrón, cabe esperar que el movimiento del núcleo sea lento comparado con el de los electrones.

En 1911, Rutherford propuso un modelo planetario del átomo, en el que los electrones dan vueltas alrededor del núcleo en diferentes órbitas, del mismo modo que los planetas dan vueltas alrededor del Sol. Sin embargo, este modelo presenta una dificultad fundamental. De acuerdo con la teoría electromagnética clásica, una partícula cargada acelerada irradia energía en forma de ondas electromagnéticas (luz). Un electrón que gira alrededor del núcleo a una velocidad constante sufre una aceleración, ya que la dirección de su vector velocidad cambia continuamente. Debido a ello, los electrones en el modelo de Rutherford deberían perder continuamente energía en forma de radiación y caer, por tanto, en espiral hacia el núcleo. Por tanto, de acuerdo con la física clásica (siglo XIX), el átomo de Rutherford sería inestable y colapsaría.

Niels Bohr propuso en 1913 una forma de superar esta dificultad aplicando el concepto de cuantización de la energía al átomo de hidrógeno. Bohr supuso que la energía del electrón en el átomo de hidrógeno estaba cuantizada, de manera que el electrón sólo podía moverse en alguna órbita de las comprendidas dentro de un cierto número de órbitas permitidas. Cuando el electrón efectúa una transición desde una órbita de Bohr a otra, se absorbe o se emite un fotón de luz cuya frecuencia ν satisface la relación

$$E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} = h\nu \qquad \textbf{(1.4)*}$$

donde E_{superior} y E_{inferior} son las energías de los estados superior e inferior (conservación de la energía). Bohr utilizó la mecánica clásica para deducir una fórmula de los niveles de energía del átomo de hidrógeno, suponiendo que el electrón que efectúa una transición desde un estado libre (ionizado) a una de las órbitas enlazantes, emite un fotón cuya frecuencia es un múltiplo entero de la mitad de la frecuencia de revolución clásica del electrón en la órbita enlazante. Usando la relación (1.4) obtuvo valores concordantes con los observados para el espectro de hidrógeno. Sin embargo, los intentos de explicar el espectro del helio usando la teoría de Bohr fracasaron. Además, la teoría tampoco podía dar cuenta del enlace químico de las moléculas.

La dificultad básica del modelo de Bohr estaba en la utilización de la mecánica clásica para describir los movimientos electrónicos en los átomos. Los espectros atómicos, con sus frecuencias discretas, ponen de manifiesto que efectivamente sólo están permitidas ciertas energías para el movimiento electrónico, es decir que la energía electrónica está cuantizada. Sin embargo, en la mecánica clásica la energía varía de forma continua. La cuantización tiene lugar en el movimiento ondulatorio, como es el caso, por ejemplo, de la frecuencia fundamental y los sobretonos emitidos por una cuerda de violín. Por ello, Louis de Broglie sugirió en 1923 que el movimiento de los electrones debía tener una componente ondulatoria, esto es, que un electrón de masa m y velocidad v tendría una longitud de onda

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \tag{1.5}$$

asociada al mismo, donde p es el momento lineal. De Broglie llegó a la Ecuación (1.5) mediante un razonamiento análogo para fotones. La energía de cualquier partícula (incluyendo el fotón) puede expresarse, de acuerdo con la teoría de la relatividad especial de Einstein, como $E = mc^2$, donde c es la velocidad de la luz y m la masa relativista de la partícula (no su masa en reposo). Usando $E_{\text{fotón}} = h\nu$, obtenemos $mc^2 = h\nu = hc/\lambda$ y $\lambda = h/mc = h/p$ para el fotón que viaja a la velocidad c. La Ecuación (1.5) es, por tanto, la ecuación equiparable a esta última, pero para el electrón.

En 1927, Davisson y Germer confirmaron experimentalmente la hipótesis de de Broglie, haciendo incidir electrones sobre metales y observando que se producían efectos de difracción. En 1932, Stern observó los mismos efectos con átomos de helio y moléculas de hidrógeno, constatando definitivamente que los efectos ondulatorios no son una peculiaridad de los electrones, sino la consecuencia de alguna ley general del movimiento de las partículas microscópicas.

Los electrones se comportan, por tanto, en algunas ocasiones como partículas y en otras como ondas. Nos enfrentamos, pues, con la aparentemente contradictoria "dualidad onda-partícula" de la materia (y de la luz). ¿Cómo puede un electrón ser tanto una partícula, que es una entidad localizada, como una onda, que no lo es? La respuesta es que un electrón no es ni una onda ni una partícula, sino algo distinto. Es imposible dar una descripción gráfica precisa del comportamiento del electrón usando los conceptos de onda o de partícula de la física clásica. Los conceptos de la física clásica se han desarrollado a partir de la experiencia en el mundo macroscópico y no describen adecuadamente el mundo microscópico. La evolución ha moldeado el cerebro humano para que permita entender y tratar adecuadamente los fenómenos macroscópicos. El sistema nervioso humano no se ha desarrollado para ocuparse de los fenómenos que ocurren a escala atómica y molecular, de manera que no debe sorprendernos que no podamos entender completamente tales fenómenos.

Los fotones y los electrones no son el mismo tipo de entidades, aunque ambos muestren una clara dualidad. Los fotones se mueven siempre a la velocidad c y tienen una masa en reposo nula; los electrones siempre tienen $v < c$ y una masa en reposo no nula. Además, los fotones deben tratarse siempre de forma relativista, mientras que los electrones que se mueven a una velocidad mucho menor que c pueden tratarse de forma no relativista.

1.3 EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE

Consideremos cuál es el efecto que tiene la dualidad onda-partícula sobre la medida simultánea de la coordenada x y la componente x del momento lineal de una partícula microscópica. Comenzamos con un haz de partículas con momento lineal p, que se mueve en la dirección y, y lo hacemos incidir sobre una rendija, detrás de la cual colocamos una placa fotográfica. *Véase* Figura 1.1.

Las partículas que pasan a través de la rendija de anchura w tienen una incertidumbre w en la coordenada x en el momento de atravesarla. Llamando a esta dispersión de valores de x Δx, tenemos $\Delta x = w$.

Puesto que las partículas microscópicas tienen propiedades ondulatorias, son difractadas por la rendija generando (como ocurriría con un haz de luz) un patrón de difracción sobre la placa fotográfica. La altura de la gráfica en la Figura 1.1 es una medida del número de partículas que alcanzan un punto dado. El patrón de difracción muestra que, cuando las partículas son difractadas por la rendija, la dirección de su movimiento cambia, de forma que parte de su momento se transfiere a la dirección x. La componente x del momento viene dada por la proyección del vector momento sobre la dirección x. Una partícula desviada hacia arriba en un ángulo α tiene una componente x del momento igual a $p \operatorname{sen} \alpha$, mientras que una partícula desviada hacia abajo en un ángulo α tiene una componente x del momento igual a $-p \operatorname{sen} \alpha$. Puesto que la mayor parte de las partículas

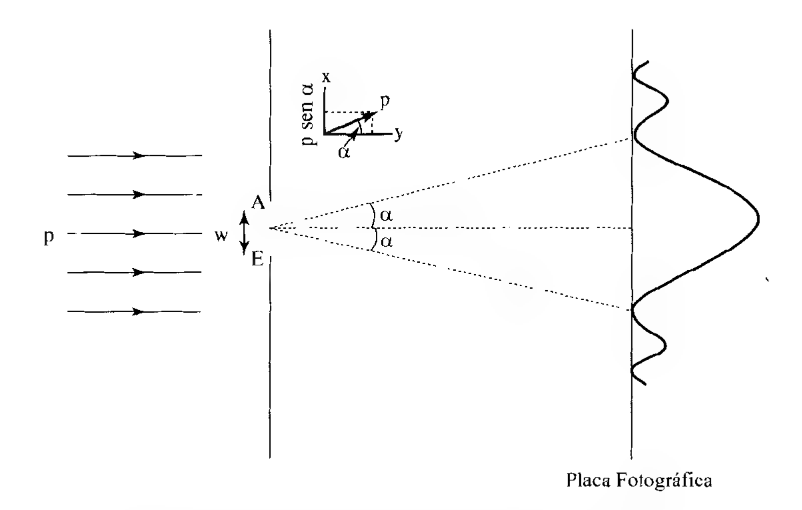


FIGURA 1.1 Difracción de electrones por una rendija.

sufre desviaciones en el rango comprendido entre $-\alpha$ y α, donde α es el ángulo al que aparece el primer mínimo en el patrón de difracción, tomaremos la mitad del rango de dispersión de los valores del momento en el pico central de difracción, como una medida de la incertidumbre Δp_x en la componente x del momento: $\Delta p_x = p \operatorname{sen} \alpha$.

De este modo en la rendija, donde se realiza la medida, tenemos

$$\Delta x \, \Delta p_x = pw \operatorname{sen} \alpha \tag{1.6}$$

Se puede calcular fácilmente el ángulo α al que aparece el primer mínimo de difracción. Este mínimo aparece cuando la diferencia entre las distancias recorridas por las partículas que atraviesan la rendija por su extremo superior y las que lo hacen por el centro es igual a $\frac{1}{2}\lambda$, donde λ es la longitud de onda de la onda asociada. La ondas que se originan en la parte superior de la rendija están entonces completamente desfasadas de las que se originan en el centro de la rendija y ambas ondas se cancelan entre si. Las ondas que proceden de un punto situado a una distancia d por debajo del punto medio de la rendija, se cancelan con las que se originan a una distancia d por debajo de la parte superior de la rendija. Trazando la distancia AC en la Figura 1.2 de manera que $AD = CD$, tenemos que la diferencia entre las longitudes recorridas es BC. La distancia entre la rendija y la placa fotográfica es grande, comparada con la anchura de la rendija, de modo que las líneas AD y BD son prácticamente paralelas. Esto hace que el ángulo ACB sea esencialmente un ángulo recto y, por tanto, que el ángulo BAC sea igual a α. La diferencia entre los caminos recorridos BC es entonces $\frac{1}{2}w \operatorname{sen} \alpha$. Haciendo BC igual a $\frac{1}{2}\lambda$ tenemos $w \operatorname{sen} \alpha = \lambda$, y la Ecuación (1.6) se transforma en $\Delta x \Delta p_x = p\lambda$. La longitud de onda λ viene dada por la relación de de Broglie $\lambda = h/p$, de modo que $\Delta x \Delta p_x = h$. Puesto que las incertidumbres no se han definido de forma precisa, el signo igual en esta expresión no está completamente justificado, así que escribimos

$$\Delta x \, \Delta p_x \approx h \tag{1.7}$$

para indicar que el producto de las incertidumbres en x y en p_x es del orden de magnitud de la constante de Planck. En la Sección 5.1 daremos una definición estadística precisa de las incertidumbres y reemplazaremos la desigualdad (1.7) por otra más rigurosa.

Aunque hemos demostrado que la relación (1.7) se cumple para un solo experimento, su validez es general. Sea cual sea el tipo de experiencia que realicemos, llegamos siempre a la conclusión

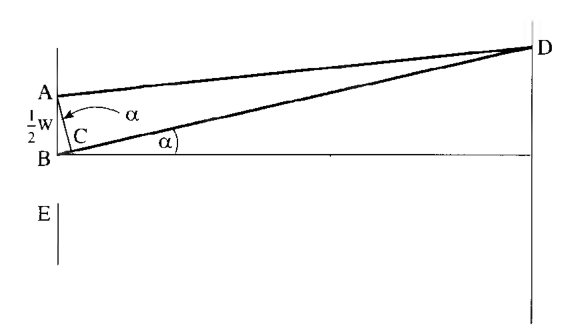


FIGURA 1.2 Cálculo del primer mínimo de difracción.

de que la dualidad onda-partícula de las partículas "micoscópicas" impone un límite a nuestra capacidad de medir simultáneamente la posición y el momento de las mismas. Cuanto mayor sea la precisión con la que determinemos la posición, menor será la que obtengamos para el momento. (En la Figura 1.1, sen $\alpha = \lambda/w$, de modo que un estrechamiento de la rendija origina un ensanchamiento del patrón de difracción.) Esta limitación constituye el ***principio de incertidumbre***, descubierto en 1927 por Werner Heisenberg.

A causa de la dualidad onda-corpúsculo, el acto de medir introduce una perturbación incontrolable en el sistema sobre el que se realiza la medida. En el experimento descrito, comenzamos con partículas que tienen un valor preciso de p_x (cero). Al hacerlas pasar por la rendija medimos la coordenada x de las partículas con una precisión dada por w, pero esta medida introduce una incertidumbre en los valores del momento p_x de las partículas. La medida cambia el estado del sistema.

1.4 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER DEPENDIENTE DEL TIEMPO

La mecánica clásica es sólo aplicable a partículas macroscópicas. Para "partículas" microscópicas es necesaria una nueva forma de mecánica, que se denomina ***mecánica cuántica***. Veamos ahora algunas de las diferencias que existen entre la mecánica clásica y la cuántica. Por simplicidad, consideraremos sistemas unidimensionales de una sola partícula.

En mecánica clásica el movimiento de una partícula está gobernado por la segunda ley de Newton:

$$F = ma = m\frac{d^2x}{dt^2} \qquad \textbf{(1.8)*}$$

donde F es la fuerza que actúa sobre la partícula, m es su masa, t es el tiempo y a es la aceleración, que viene dada por $a = dv/dt = (d/dt)(dx/dt) = d^2x/dt^2$, donde v es la velocidad. La Ecuación (1.8) contiene la segunda derivada de la coordenada x con respecto al tiempo. Para resolverla hemos de realizar dos integraciones, lo que introduce dos constantes arbitrarias c_1 y c_2 en la solución, de modo que

$$x = g(t, c_1, c_2) \qquad (1.9)$$

donde g es alguna función del tiempo. Preguntémonos ahora: ¿qué información debemos poseer en un tiempo dado t_0 para poder predecir el movimiento futuro de la partícula? Si sabemos que en el instante t_0 la partícula está en el punto x_0, tenemos que

$$x_0 = g(t_0, c_1, c_2) \tag{1.10}$$

Puesto que hemos de determinar dos constantes necesitamos, sin embargo, más información. Derivando la Ecuación (1.9) obtenemos

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{d}{dt}\, g(t, c_1, c_2)$$

de modo que, si sabemos también que la partícula tiene una velocidad v_0 en el instante de tiempo t_0, entonces disponemos de la relación adicional

$$v_0 = \frac{d}{dt}\, g(t, c_1, c_2)\bigg|_{t=t_0} \tag{1.11}$$

Podemos usar pues las Ecuaciones (1.10) y (1.11) para determinar c_1 y c_2 en función de x_0 y de v_0. Conociendo c_1 y c_2, podemos emplear la Ecuación (1.9) para predecir exactamente el movimiento futuro de la partícula.

Como ejemplo de la utilización de las Ecuaciones (1.8) a (1.11) consideremos el movimiento vertical de una partícula en el campo gravitacional terrestre. Situemos el eje x en dirección vertical apuntando hacia arriba. La fuerza que actúa sobre la partícula esta dirigida hacia abajo y viene dada por $F = -mg$, donde g es la constante de aceleración de la gravedad. La segunda ley de Newton (1.8) es $-mg = m\,d^2x/dt^2$, o $d^2x/dt^2 = -g$. Integrando esta ecuación una vez obtenemos $dx/dt = -gt + c_1$ y la constante arbitraria c_1 puede determinarse conociendo la velocidad de la partícula v_0 en el instante de tiempo t_0. Puesto que $v = dx/dt$, tenemos que $v_0 = -gt_0 + c_1$ y $c_1 = v_0 + gt_0$, y con este resultado escribimos $dx/dt = -gt + gt_0 + v_0$. Integrando aquí de nuevo obtenemos $x = -\frac{1}{2}gt^2 + (gt_0 + v_0)t + c_2$. Si sabemos que en el instante de tiempo t_0 la partícula está en la posición x_0, entonces $x_0 = -\frac{1}{2}gt_0^2 + (gt_0 + v_0)t_0 + c_2$ y $c_2 = x_0 - \frac{1}{2}gt_0^2 - v_0t_0$. La expresión para x en función del tiempo queda entonces como sigue $x = -\frac{1}{2}gt^2 + (gt_0 + v_0)t + x_0 - \frac{1}{2}gt_0^2 - v_0t_0$ o $x = x_0 - \frac{1}{2}g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$. Mediante esta expresión, conociendo x_0 y v_0 en el instante de tiempo t_0 podemos predecir la posición futura de la partícula.

La función de energía potencial mecanoclásica V de una partícula que se mueve en una dimensión satisface la relación

$$\partial V(x,t)/\partial x = -F(x,t) \tag{1.12)*$$

Por ejemplo, para una partícula que se mueve en el campo gravitacional terrestre tenemos $\partial V/\partial x = -F = mg$, e integrando nos queda $V = mgx + c$, donde c es una constante arbitraria. Podemos fijar el cero de energía potencial como queramos. En este caso, tomando $c = 0$ obtenemos $V = mgx$ para la función de energía potencial.

La palabra estado en mecánica clásica significa la especificación de la posición y de la velocidad de cada partícula del sistema en algún instante de tiempo, más la especificación de las fuerzas que actúan sobre las partículas. De acuerdo con la segunda ley de Newton, dado el estado de un sistema en cualquier instante de tiempo, su estado y movimiento futuros quedan completamente determinados, como muestran las Ecuaciones (1.9) a (1.11). El impresionante éxito de las leyes de Newton al explicar los movimientos de los planetas llevó a muchos filósofos a utilizar las leyes de Newton como un argumento para justificar el determinismo filosófico. El matemático y astrónomo Laplace (1749-1827) supuso que el Universo estaba formado por partículas que obedecían a las leyes de Newton. Por tanto, conocido el estado del Universo en algún instante, el movimiento futuro de todas y cada una de las cosas que lo forman estaría completamente determinado. Un ser superior capaz de conocer el estado del Universo en cualquier instante, podría, en principio, calcular todos los movimientos futuros.

Aunque la mecánica clásica es determinista, en el año 1970 se tuvo conocimiento de que muchos sistemas mecanoclásicos (por ejemplo, un péndulo que oscila bajo la influencia de la gravedad, sujeto a una fuerza de fricción y a una fuerza impulsora periódica) muestran un comportamiento caótico para ciertos conjuntos de valores de los parámetros del sistema. En un sistema caótico, el movimiento es extraordinariamente sensible a los valores iniciales de las posiciones y velocidades de las partículas y a las fuerzas que actúan sobre ellas, de modo que dos estados iniciales que difieran en una cantidad no detectable experimentalmente acaban llevando al sistema a estados futuros completamente diferentes. Así, la predicción del comportamiento a largo plazo de un sistema mecanoclásico caótico es, en la práctica, imposible, debido a que la precisión con la que puede medirse el estado inicial es limitada, incluso si el sistema obedece ecuaciones del movimiento deterministas. Los cálculos realizados mediante computador de las órbitas planetarias del sistema solar a lo largo de decenas de millones de años indican que los movimientos de los planetas son caóticos [*Science*, **257**, 33 (1992); G.J.Sussman y J.Wisdom, *Science*, **257**, 56 (1992); I. Peterson, *Newton's Clock: Chaos in the Solar System*, Freeman,1993.]

Conociendo de forma exacta el estado presente de un sistema mecanoclásico, podemos predecir su estado futuro. Sin embargo, el principio de incertidumbre de Heisenberg pone de manifiesto que no podemos determinar simultáneamente la posición y la velocidad exactas de una partícula microscópica, de modo que no podemos disponer de la información que requiere la mecánica clásica para predecir el movimiento futuro del sistema. En mecánica cuántica debemos contentarnos con algo menos que la predicción completa del movimiento futuro exacto del sistema.

Nuestra aproximación a la mecánica cuántica va a consistir en ***postular*** los principios básicos y luego usar esos postulados para deducir consecuencias que puedan comprobarse experimentalmente, como los niveles de energía de los átomos. Para describir el ***estado*** de un sistema en mecánica cuántica, postulamos la existencia de una función de las coordenadas de las partículas, llamada ***función de onda*** o ***función de estado*** Ψ. Puesto que el estado cambia, en general, con el tiempo, Ψ es también función del tiempo. Para un sistema unidimensional de una sola partícula tenemos $\Psi = \Psi(x, t)$. La función de onda contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema, de manera que en lugar de hablar de "estado descrito por la función de onda Ψ", simplemente hablaremos de "estado Ψ". La segunda ley de Newton nos dice cómo encontrar el estado futuro de un sistema mecanoclásico conociendo el estado presente. Para encontrar el estado futuro de un sistema mecanocuántico conociendo el estado presente necesitamos una ecuación que nos diga cómo cambia la función de onda con el tiempo. Para un sistema unidimensional de una sola partícula se postula que esta ecuación es

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t)\Psi(x,t) \tag{1.13}$$

donde la constante $\hbar$ (***h-barra***) se define como

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi} \qquad \textbf{(1.14)*}$$

El concepto de función de onda y la ecuación que proporciona la forma en la que dicha función cambia con el tiempo fueron descubiertos en 1926 por el físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961). En esta ecuación, conocida como ***ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*** (o ***ecuación de onda de Schrödinger***), $i = \sqrt{-1}$, m es la masa de la partícula, y $V(x, t)$ es la función de energía potencial del sistema.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo contiene la primera derivada de la función de onda con respecto al tiempo y permite calcular la función de onda futura (estado) en cualquier tiempo, si conocemos la función de onda en el instante de tiempo t_0.

La función de onda contiene toda la información que es posible conocer sobre el sistema. ¿Qué información da, pues, Ψ sobre el resultado de una medida de la coordenada x de la partícula? No

podemos esperar que Ψ proporcione una especificación concreta de la posición, como hace el estado mecanoclásico del sistema. La respuesta correcta a esta pregunta la dió Max Born poco después de que Schrödinger descubriese su ecuación. Born postuló que la cantidad

$$|\Psi(x,t)|^2\,dx \qquad \textbf{(1.15)*}$$

da la ***probabilidad*** de encontrar a la partícula en el tiempo t en la región del eje x comprendida entre x y $x+dx$. En la Ecuación (1.15), las barras indican valor absoluto y dx es una longitud infinitesimal sobre el eje x. La función $|\Psi(x,t)|^2$ es la ***densidad de probabilidad*** de encontrar a la partícula en cualquier lugar infinitesimal del eje x. (En la Sección 1.6 se hace una revisión del concepto de probabilidad.) Por ejemplo, supongamos que en un instante de tiempo dado t_0 la partícula se encuentra en un estado caracterizado por la función de onda $ae^{\ bx^2}$, donde a y b son constantes reales. Si medimos la posición de la partícula en el instante t_0, podemos obtener cualquier valor de x, ya que la densidad de probabilidad $a^2e^{\ 2bx^2}$ no se anula en ningún punto. Lo más probable es que al medir encontremos valores de x cercanos a $x=0$, ya que $|\Psi|^2$ tiene en este caso un máximo en el origen.

Para establecer una relación precisa entre $|\Psi|^2$ y las medidas experimentales, tendríamos que tomar una gran número de sistemas idénticos no interaccionantes, en el mismo estado Ψ, y medir la posición de la partícula en cada uno de ellos. Si tenemos n sistemas y realizamos n medidas, y si dn_x es el número de medidas en las que encontramos a la partícula entre x y $x+dx$, entonces el cociente dn_x/n da la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x+dx$. De este modo,

$$\frac{dn_x}{n} = |\Psi|^2\,dx$$

y la representación gráfica de $(1/n)dn_x/dx$ frente a x proporciona la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ en función de x. Cabría pensar que podamos obtener la función densidad de probabilidad tomando un sistema que esté en el estado Ψ y midiendo repetidamente la posición de la partícula en el mismo. Este procedimiento, sin embargo, no sirve porque el proceso de medida cambia generalmente el estado del sistema, como hemos visto en el ejemplo que hemos utilizado para introducir el principio de incertidumbre (Sección 1.3).

La mecánica cuántica tiene una naturaleza básicamente *estadística*. Conociendo el estado del sistema, no podemos predecir el resultado de una medida de la posición con certeza. Sólo podemos predecir las *probabilidades* de obtener los diferentes resultados posibles. La teoría de Bohr del átomo de hidrógeno especificaba la trayectoria del electrón de forma precisa y, por tanto, no podía dar una descripción mecanocuántica correcta del mismo.

La mecánica cuántica no afirma que un electrón se encuentre repartido en una amplia región del espacio, como ocurre con una onda. Son las distribuciones de probabilidad (funciones de onda) que se utilizan para describir el movimiento del electrón, las que tienen un comportamiento ondulatorio y satisfacen una ecuación de ondas.

El lector puede preguntarse qué tipo de información proporciona la función de onda sobre otras propiedades del sistema (por ejemplo, el momento) distintas de la posición. Posponemos la discusión sobre este punto a capítulos posteriores.

Los postulados de la termodinámica (primer, segundo y tercer principio) se formulan a partir de la experiencia macroscópica y son, por ello, fácilmente comprensibles. Los postulados de la mecánica cuántica provienen, sin embargo, del mundo microscópico y parecen bastante abstractos. No cabe esperar, por tanto, una comprensión total de los postulados de la mecánica cuántica en una primera lectura, sino más bien su gradual entendimiento conforme vayamos desarrollando diferentes ejemplos.

Al lector puede extrañarle que hayamos escrito la ecuación de Schrödinger sin probarla. Estableciendo analogías entre la óptica geométrica y la mecánica clásica por un lado, y la óptica

ondulatoria y la mecánica cuántica por otro, puede mostrarse la verosimilitud de la ecuación de Schrödinger. La óptica geométrica es una aproximación a la óptica ondulatoria, válida cuando la longitud de onda de la luz es mucho más pequeña que el tamaño del aparato. (Recordemos su utilización en el manejo de lentes y espejos.) Del mismo modo, la mecánica clásica es una aproximación a la mecánica cuántica, válida cuando la longitud de onda de la partícula es mucho más pequeña que el tamaño del aparato. Resulta plausible, por tanto, derivar una ecuación apropiada para la mecáncia cuántica a partir de la mecánica clásica, basándonos en la relación existente entre las ecuaciones de la óptica geométrica y la ondulatoria. Puesto que muchos químicos no están familiarizados con la óptica, hemos omitido estos argumentos. En cualquier caso, estas analogías sólo ponen de manifiesto la *verosimilitud* de la ecuación de Schrödinger, y no pueden usarse para *derivar* o *probar* esta ecuación. La ecuación de Schrödinger es un *postulado* de la teoría, cuya validez se confirma si sus predicciones concuerdan con los resultados experimentales. (Los detalles del razonamiento seguido por Schrödinger para formular su ecuación pueden encontrarse en *Jammer*, Sección 5.3. En la Bibliografía se da la referencia de este libro.)

La mecáncia cuántica proporciona las leyes del movimiento de las partículas microscópicas. La experiencia muestra que los objetos macroscópicos obedecen la mecánica clásica. Por tanto para que la mecánica cuántica sea una teoría válida, debe reducirse a la mecánica clásica conforme pasemos de partículas microscópicas a macroscópicas. Los efectos cuánticos van asociados a la longitud de onda de de Broglie $\lambda = h/mv$. Puesto que h es muy pequeña, la longitud de onda de de Broglie para los objetos macroscópicos es prácticamente cero. Así, cabe esperar que en el límite $\lambda \to 0$, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se reduzca a la segunda ley de Newton, lo que efectivamente puede demostrarse que ocurre (véase Problema 7.56).

Se da una situación similar en la relación que existe entre la relatividad especial y la mecánica clásica. En el límite $v/c \to 0$, donde c es la velocidad de la luz, la relatividad especial se reduce a la mecáncia clásica. La mecánica cuántica que vamos a desarrollar es la no relativista. No se ha conseguido todavía integrar completamente la relatividad con la mecánica cuántica.

Históricamente, la mecánica cuántica fue formulada en primer lugar por Heisenberg, Born y Jordan en el año 1925 usando matrices, algunos meses antes de que en 1926 Schrödinger desarrollase su formulación usando ecuaciones diferenciales. Schrödinger demostró que la formulación de Heisenberg (denominada ***mecánica matricial***) es equivalente a la formulación de Schrödinger (denominada ***mecánica ondulatoria***). En 1926, Dirac y Jordan, trabajando independientemente, formularon una versión abstracta de la mecánica cuántica llamada *teoría de la transformación*, que es una generalización de las mecánicas matricial y ondulatoria (véase *Dirac*). En 1948, Feynman ideó la formulación de la *integral de caminos* de la mecánica cuántica [R.P. Feynman, *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948); R.P. Feynman y A.R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, 1965].

1.5 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (1.13) tiene un aspecto formidable. Afortunadamente, en muchas aplicaciones de la mecánica cuántica a la química no es necesario utilizar esta ecuación, sino la más sencilla ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Vamos a derivar ahora la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo a partir de la dependiente del tiempo, para el caso de una partícula unidimensional.

Comenzamos considerando el caso especial en el que la función de energía potencial V depende de x, pero no del tiempo. Esto es lo que ocurre cuando la fuerza externa que experimenta el sistema no depende del tiempo. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo queda entonces como sigue

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t) \tag{1.16}$$

Para resolver esta ecuación podemos buscar soluciones que puedan escribirse como el producto de una función del tiempo por una función de x:

$$\Psi(x,t) = f(t)\psi(x) \qquad \textbf{(1.17)*}$$

Nótese que utilizamos la letra psi mayúscula para la función de onda dependiente del tiempo y la letra psi minúscula para el factor que depende únicamente de las coordenadas. Los estados correspondientes a las funciones de onda que pueden escribirse de la forma (1.17) poseen ciertas propiedades (que examinaremos enseguida) de gran interés. [No todas las soluciones de la Ecuación (1.16) tienen la forma (1.17); véase problema 3.41.] Tomando derivadas parciales en la Ecuación (1.17) tenemos

$$\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t} = \frac{df(t)}{dt}\psi(x), \qquad \frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = f(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$$

y sustituyendo en la Ecuación (1.16) nos queda

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{df(t)}{dt}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}f(t)\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)f(t)\psi(x)$$

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{f(t)}\frac{df(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(x)}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x) \tag{1.18}$$

donde hemos dividido por $f\psi$. En general, es de esperar que los miembros de la Ecuación (1.18) a cada lado del signo igual sean función de x y de t. Sin embargo, la parte derecha de esta ecuación no depende de t, de forma que ambos miembros deben ser independientes de t. Del mismo modo el lado izquierdo de la Ecuación (1.18) es independiente de x, por lo que ambos miembros deben ser independientes también de x. Puesto que ambas funciones son independientes de las variables x y t, deben ser constantes. Llamaremos E a esta constante.

Igualando el miembro a la izquierda del signo igual en la Ecuación (1.18) a E, tenemos

$$\frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{iE}{\hbar}dt$$

e integrando a ambos lados de esta ecuación con respecto a t nos queda

$$\ln f(t) = -iEt/\hbar + C$$

donde C es una constante de integración arbitraria. De aquí

$$f(t) = e^C e^{-iEt/\hbar} = Ae^{-iEt/\hbar}$$

donde la constante arbitraria A ha reemplazado a e^C. Puesto que podemos incluir A como un factor de la función $\psi(x)$ que multiplica a $f(t)$ en la Ecuación (1.16), A puede omitirse de $f(t)$. Así pues

$$f(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

Igualando el lado derecho de la Ecuación (1.18) a E, obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \qquad \textbf{(1.19)*}$$

que es la denominada ***ecuación de Schrödinger independiente del tiempo*** para una partícula de masa m que se mueve en una dimensión.

¿Qué significado tiene la constante E? Ya que E aparece en el término $[E - V(x)]$ en la Ecuación (1.19), sus dimensiones son las mismas que las de V, es decir, E tiene dimensiones de energía. De hecho, postulamos que E es la energía total del sistema. (Este es un caso especial de un postulado más general que discutiremos en un capítulo posterior.) Así, para los casos en los que la energía potencial sea una función solamente de x, existen funciones de onda de la forma

$$\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \tag{1.20}$$

y estas funciones de onda corresponden a estados de energía constante E. En los próximos capítulos dedicaremos buena parte de nuestra atención a encontrar soluciones de la Ecuación (1.19) para diferentes sistemas.

La función de onda de la Ecuación (1.20) es compleja, pero la cantidad observable experimentalmente es la densidad de probabilidad $|\Psi(x,t)|^2$. El cuadrado del valor absoluto de una cantidad compleja viene dado por el producto de dicha cantidad por su conjugada compleja, y esta última se forma reemplazando i por $-i$ allá donde aparezca. (Véase Sección 1.7). Así

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi \qquad \mathbf{(1.21)*}$$

donde el asterisco denota la conjugada compleja. Para la función de onda (1.20), tenemos

$$\begin{aligned}
|\Psi(x,t)|^2 &= \left[e^{-iEt/\hbar}\psi(x)\right]^* e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \\
&= e^{iEt/\hbar}\psi^*(x)e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \\
&= e^0\psi^*(x)\psi(x) = \psi^*(x)\psi(x) \\
|\Psi(x,t)|^2 &= |\psi(x)|^2
\end{aligned} \tag{1.22}$$

En la deducción de la Ecuación (1.22) suponemos que E es un número real, de modo que $E = E^*$, hecho que demostraremos en la Sección 7.2.

Así pues, para los estados de la forma (1.20), la densidad de probabilidad viene dada por $|\psi(x)|^2$ y no cambia con el tiempo. Estos estados se denominan ***estados estacionarios***. Puesto que la cantidad con significado físico es $|\Psi(x,t)|^2$, y para los estados estacionarios $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$, a la función $\psi(x)$ se la denomina frecuentemente ***función de onda***, si bien la función de onda completa para un estado estacionario se obtiene multiplicando $\psi(x)$ por $e^{-iEt/\hbar}$. El término estado estacionario no debe inducir al lector a pensar que una partícula en dicho estado está quieta. Lo que es estacionaria es la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$, no la partícula.

Vamos a interesarnos, en la mayor parte de los casos, por los estados de energía constante (estados estacionarios), por lo que generalmente trabajaremos con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.19). Por simplicidad nos referiremos a esta ecuación como "la ecuación de Schrödinger". Debe notarse que la ecuación de Schrödinger contiene *dos* incógnitas, las energías permitidas E y las funciones de onda permitidas ψ. Para obtenerlas es necesario imponer condiciones adicionales (llamadas condiciones límite) a la función ψ, además del requerimiento de que dicha función satisfaga la Ecuación (1.19). Las condiciones límite determinan las energías permitidas, ya que las funciones ψ satisface dichas condiciones solamente para ciertos valores de E. Esto quedará más claro cuando estudiemos ejemplos concretos en los siguientes capítulos.

1.6 PROBABILIDAD

La probabilidad desempeña un papel fundamental en mecánica cuántica. En esta sección revisa-

remos las matemáticas de la probabilidad.

La definición de probabilidad ha sido motivo de gran controversia. Una definición es la siguiente: si en un experimento hay n resultados igualmente probables, de los cuales m son favorables para que ocurra un suceso dado A, entonces la probabilidad de que suceda A es m/n. Nótese que esta definición no es consistente, ya que especifica de partida sucesos igualmente ***probables*** cuando lo que trata de definir es la ***probabilidad***. Se presupone, sin más, que podemos reconocer sucesos igualmente probables. Una definición alternativa es la que consiste en efectuar el experimento muchas veces. Supongamos que efectuamos el experimento N veces y que el suceso A ocurre en M de esas pruebas. La probabilidad de que suceda A se define entonces de la forma

$$\lim_{N \to \infty} \frac{M}{N}$$

Así, si lanzamos al aire repetidamente una moneda, la fracción de veces que salga cara se aproximará a $\frac{1}{2}$ conforme aumente el número de lanzamientos.

Supongamos, por ejemplo, que tomamos una carta al azar de una baraja y nos preguntamos por la probabilidad de sacar un corazón. Hay 52 cartas y, por tanto, 52 casos igualmente probables. Ya que hay 13 corazones, habrá 13 casos favorables y, por tanto, $m/n = 13/52 = 1/4$ será la probabilidad de sacar un corazón.

Podemos preguntarnos también por la probabilidad de que ocurran dos sucesos relacionados entre si. Por ejemplo, podemos preguntarnos por la probabilidad de sacar dos corazones de la baraja de 52 cartas, suponiendo que no reemplazamos la primera carta después de sacarla. Para la primera extracción hay 52 casos posibles, y para cada uno de ellos hay 51 posibilidades para la segunda extracción. Tenemos pues 52·51 casos posibles. Puesto que hay 13 corazones, hay 13·12 formas distintas de sacar dos corazones. La probabilidad que buscamos es (13·12)/(52·51)=1/17. Este cálculo ejemplifica el siguiente teorema: la probabilidad de que ocurran dos sucesos A y B es el producto de la probabilidad de que ocurra A por la probabilidad de que ocurra B, calculada esta última bajo el supuesto de que A ha ocurrido. Así, si A es la probabilidad de sacar un corazón en la primera extracción, la probabilidad de A es 13/52. La probabilidad de sacar un corazón en la segunda extracción, dado que en la primera sacamos un corazón, es 12/51, ya que sólo quedan 12 corazones en la baraja. La probabilidad de sacar dos corazones es pues (13/52)·(12/51)=1/17, como obtuvimos antes.

En mecánica cuántica hemos de tratar con probabilidades en las que la variable es continua como, por ejemplo, la variable de posición x. No tiene mucho sentido, en este caso, hablar de la probabilidad de encontrar a la partícula *en* un punto determinado, como puede ser el $x = 0.5000\ldots$, ya que hay un número infinito de puntos en el eje x y, para cualquier número finito de medidas que hagamos, la probabilidad de obtener *exactamente* $0.5000\ldots$ es despreciable. En lugar de ello hablamos de la probabilidad de encontrar a la partícula en un pequeño intervalo del eje x comprendido entre x y $x + dx$, siendo dx un elemento de longitud infinitesimal. Esta probabilidad es, naturalmente, proporcional a la longitud del intervalo, dx, y varía en las distintas regiones del eje x. Así pues, la probabilidad de que la partícula se encuentre entre x y $x + dx$ es $g(x)dx$, donde $g(x)$ es alguna función que nos dice como varía la probabilidad en el eje x. La función $g(x)$ recibe el nombre de ***densidad de probabilidad***, ya que es una probabilidad por unidad de longitud. Dado que las probabilidades son números reales no negativos, $g(x)$ debe ser una función real no negativa en todos los puntos del eje x. La función de onda Ψ puede tomar valores negativos y complejos y no puede ser, por tanto, una densidad de probabilidad. La mecánica cuántica postula que la densidad de probabilidad es $|\Psi|^2$ [Ecuación (1.15)].

¿Cuál es la probabilidad de que la partícula se encuentre en alguna región finita del espacio $a \leq x \leq b$? Para obtener esta probabilidad sumamos las probabilidades $|\Psi|^2 dx$ de encontrar a la partícula en todas las regiones infinitesimales comprendidas entre a y b. Esta es justamente la

definición de integral definida

$$\int_a^b |\Psi|^2\,dx = \Pr(a \le x \le b) \qquad \textbf{(1.23)*}$$

donde Pr denota probabilidad. Una probabilidad igual a la unidad representa certeza. Como es cierto que la partícula se encuentra en algún punto del eje x, debe cumplirse que

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 = 1 \qquad \textbf{(1.24)*}$$

Cuando Ψ satisface la Ecuación (1.24) se dice que está ***normalizada***. Para estados estacionarios, $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ y $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$.

EJEMPLO Un sistema unidimensional de una sola partícula está descrito por la función de onda $\Psi = a^{-1/2}e^{-|x|/a}$ a tiempo $t = 0$, donde $a = 1.0000$ nm (1 nm=10^{-9} m). Se mide la posición de la partícula en el tiempo $t = 0$. (a) Obtenga la probabilidad de que el valor medido esté comprendido entre $x = 1.5000$ nm y $x = 1.5001$ nm. (b) Obtenga la probabilidad de que el valor medido esté comprendido entre $x = 0$ y $x = 2$ nm. (c) Compruebe que Ψ está normalizada.

(a) En este estrechísimo intervalo x cambia solamente en 0.0001 nm, y Ψ pasa de $e^{-1.5000}$ nm$^{-1/2}$ = 0.22313 nm$^{-1/2}$ a $e^{-1.5001}$ nm$^{-1/2}$ = 0.22311 nm$^{-1/2}$, de modo que el valor de Ψ se mantiene prácticamente constante en todo el intervalo, y éste puede considerarse, en buena aproximación, como un intervalo infinitesimal. La densidad de probabilidad buscada viene dada por la Ecuación (1.15) de la forma

$$|\Psi|^2\,dx = a^{-1}e^{-2|x|/a}dx = (1\ \text{nm})^{-1}\,e^{-2(1.5\ \text{nm})/(1\ \text{nm})}(0.0001\text{nm}) = 4.979 \times 10^{-6}$$

(Véase también el Problema 1.9)

(b) La utilización de la Ecuación (1.23) y de $|x| = x$ para $x \ge 0$ proporciona

$$\Pr(0 \le x \le 2\,\text{nm}) = \int_0^{2\,\text{nm}} |\Psi|^2\,dx = a^{-1}\int_0^{2\,\text{nm}} e^{-2x/a}dx$$
$$= -\frac{1}{2}e^{-2x/a}\Big|_0^{2\,\text{nm}} = -\frac{1}{2}\left(e^{-4} - 1\right) = 0.4908$$

(c) La utilización de $|x| = -x$ para $x \le 0$, $|x| = x$ para $x \ge 0$, y $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx = \int_{-\infty}^{0} f(x)dx + \int_0^{\infty} f(x)dx$ proporciona

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2\,dx = a^{-1}\int_{-\infty}^{0} e^{2x/a}dx + a^{-1}\int_0^{\infty} e^{-2x/a}dx$$
$$= a^{-1}\left(\frac{1}{2}a\,e^{2x/a}\Big|_{-\infty}^{0}\right) + a^{-1}\left(-\frac{1}{2}a\,e^{-2x/a}\Big|_0^{\infty}\right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

1.7 NÚMEROS COMPLEJOS

Hemos visto que la función de onda puede ser compleja y vamos a revisar ahora algunas propiedades de los números complejos.

Un ***número complejo*** z es un número de la forma

$$z = x + iy \qquad \text{donde } i \equiv \sqrt{-1} \qquad (1.25)$$

donde x e y son ***números reales*** (números que no contienen la raíz cuadrada de una cantidad negativa). Si $y = 0$ en la Ecuación (1.25), entonces z es un número real. Si $y \ne 0$, entonces z

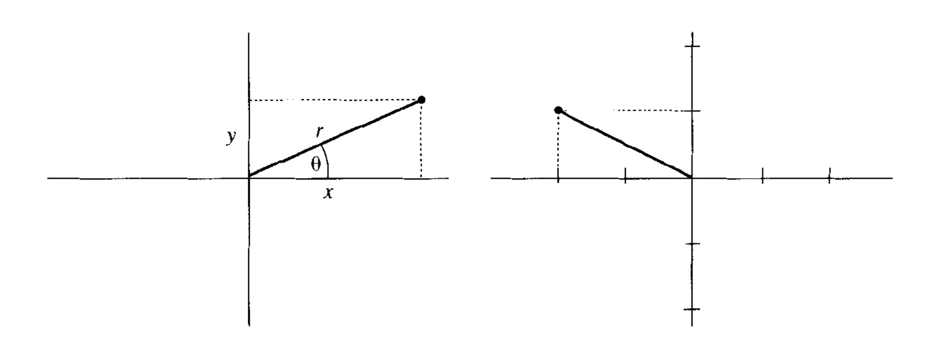


FIGURA 1.3 (a) Representación de un número complejo $z = x+iy$. (b) Representación del número $-2+i$.

es un número ***imaginario***. Si $x = 0$ e $y \neq 0$, entonces z es un número ***imaginario puro***. Por ejemplo, 6.83 es un número real, 5.4-3i es un número imaginario y 0.60i es un número imaginario puro. Los números reales y los imaginarios puros son casos particulares de los números complejos. En la Ecuación (1.25), x e y son las denominadas partes real e imaginaria de z, respectivamente: x =Re(z); y =Im(z).

Un número complejo puede representarse convenientemente como un punto en el plano complejo (Figura 1.3), donde la parte real de z se representa en el eje horizontal y la parte imaginaria en el eje vertical. Este tipo de representación sugiere de forma inmediata la definición de otras dos cantidades para caracterizar un número complejo: la distancia r del punto z al origen, llamada ***valor absoluto*** o módulo de z, que se denota mediante $|z|$, y el ángulo θ que forma el radio vector del punto z con la parte positiva del eje horizontal, que se denomina ***fase*** o argumento de z. Tenemos, pues, que

$$|z| = r = \left(x^2 + y^2\right)^{1/2}, \quad \operatorname{tg}\theta = y/x \tag{1.26}$$

$$x = r\cos\theta, \qquad y = r\operatorname{sen}\theta$$

y podemos escribir $z = x + iy$ de la forma

$$z = r\cos\theta + ir\operatorname{sen}\theta = re^{i\theta} \tag{1.27}$$

ya que (Problema 4.3)

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\operatorname{sen}\theta \tag{1.28)*$$

El ángulo θ en estas ecuaciones viene dado en radianes.

Si $z = x + iy$, el ***conjugado complejo*** z^* del número complejo z se define como sigue

$$z^* \equiv x - iy = re^{-i\theta} \tag{1.29)*$$

Si z es un número real, su parte imaginaria es cero. Así, z es real si y sólo si $z = z^*$. Tomando dos veces la conjugada compleja obtenemos de nuevo z, es decir $(z^*)^* = z$. Multiplicando z por su conjugado complejo y usando $i^2 = -1$ obtenemos

$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + iyx - iyx - i^2y^2$$

$$zz^* = x^2+y^2 = r^2 = |z|^2 \tag{1.30)*$$

Para el producto y el cociente de dos números complejos $z_1 = r_1 e^{i\theta_1}$ y $z_2 = r_2 e^{i\theta_2}$, tenemos

$$z_1 z_2 = r_1 r_2 e^{i(\theta_1+\theta_2)}, \qquad \frac{z_1}{z_2} = \frac{r_1}{r_2} e^{i(\theta_1-\theta_2)} \tag{1.31}$$

Es fácil comprobar, bien directamente a partir de la definición de conjugado complejo o bien a partir de la relación (1.31), que

$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^* \qquad \textbf{(1.32)*}$$

Del mismo modo

$$\left(\frac{z_1}{z_2}\right)^* = \frac{z_1^*}{z_2^*}, \qquad (z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*, \qquad (z_1 - z_2)^* = z_1^* - z_2^* \tag{1.33}$$

A partir de la Ecuación (1.31) se obtienen las siguientes expresiones para los valores absolutos de productos y cocientes

$$|z_1 z_2| = |z_1|\,|z_2|, \qquad \left|\frac{z_1}{z_2}\right| = \frac{|z_1|}{|z_2|} \tag{1.34}$$

Por lo tanto, si ψ es una función de onda compleja, tenemos

$$\left|\psi^2\right| = |\psi|^2 = \psi^* \psi \tag{1.35}$$

Vamos a obtener ahora una fórmula para las raíces n-simas de la unidad. Para ello notemos que podemos tomar como fase del número 1 los valores 0, 2π, 4π, y así sucesivamente; por tanto podemos escribir $1 = e^{i2\pi k}$, donde k es un número entero cualquiera, cero, positivo o negativo. Consideremos entonces el número ω definido de la forma $\omega = e^{i2\pi k/n}$, siendo n un número entero positivo. Utilizando n veces la Ecuación (1.31) vemos que $\omega^n = e^{i2\pi k} = 1$, por lo que ω es una raíz n-sima de la unidad. Existen n raíces complejas diferentes de la raíz n-sima de la unidad, y todas ellas se obtienen tomando los sucesivos n valores del número entero k:

$$\omega = e^{i2\pi k/n}, \qquad k = 0, 1, 2, ..., n-1 \tag{1.36}$$

Cualquier otro valor de k distinto de los incluidos en esta ecuación da un número cuya fase difiere en un múltiplo entero de 2π de alguno de los número dados por la Ecuación (1.36) y por lo tanto no es una raíz diferente. Para $n = 2$ la Ecuación (1.36) proporciona las dos raíces cuadradas de 1; para $n = 3$, las tres raíces cúbicas de 1; y así sucesivamente.

1.8 UNIDADES

Actualmente se utilizan en ciencia dos sistemas de unidades diferentes. En el sistema Gausiano cgs, las unidades de longitud, masa y tiempo son el centímetro (cm), el gramo (g) y el segundo (s). La fuerza se mide en dinas y la energía en ergios. En este sistema, la ley de Coulomb para la magnitud de la fuerza de interacción entre dos cargas Q_1' y Q_2' separadas por una distancia r en el vacío, se escribe de la forma $F = Q_1' Q_2'/r^2$, donde las cargas Q_1' y Q_2' vienen dadas en statculombios (statC), una magnitud que también se denomina unidad de carga electrostática (uee).

En el Sistema Internacional (SI), las unidades de longitud, masa y tiempo son el metro (m), el kilogramo (kg) y el segundo (s). La fuerza se mide en newtons (N) y la energía en julios (J). La ley de Coulomb se escribe de la forma $F = Q_1' Q_2'/4\pi\varepsilon_0 r^2$, donde las cargas Q_1' y Q_2' vienen dadas en culombios (C) y donde ε_0 es una constante (llamada permitividad del vacío) cuyo valor experimental es $8.854\times10^{-12}\,C^2N^{-1}m^{-2}$. En este sistema la carga no puede expresarse en función

de las unidades mecánicas metros, kilogramos y segundos. Las unidades del Sistema Internacional son las que se recomiendan oficialmente para su uso científico.

En este libro la ley de Coulomb se expresa habitualmente de la forma

$$F = Q_1'Q_2'/r^2 \qquad \textbf{(1.37)*}$$

lo que lleva a pensar que estamos utilizando el sistema de unidades gausianas, con las cargas Q_1' y Q_2' en statculombios, la distancia r en centímetros y la fuerza F en dinas. Alternativamente puede entenderse también que la Ecuación (1.37) está escrita en unidades SI, con r en metros, F en newtons y Q_1' y Q_2' como abreviaciones de $Q_1/(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$ y $Q_2/(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$, donde Q_1 y Q_2 son las cargas dadas en culombios; tenemos pues

$$Q' = Q/\left(4\pi\varepsilon_0\right)^{1/2} \qquad \textbf{(1.38)*}$$

1.9 RESUMEN

El estado de un sistema mécanocuántico se describe mediante una función de estado o función de onda Ψ, que es una función dependiente de las coordenadas de las partículas del sistema y del tiempo. La función de estado cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que para un sistema unidimensional de una partícula viene dada por la Ecuación (1.13). Para dicho sistema, la cantidad $|\Psi(x,t)|^2dx$ da la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x + dx$ al medir su posición. La función de estado se normaliza de la forma $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2dx = 1$. Si la función de energía potencial del sistema no depende del tiempo t, entonces el sistema puede estar en uno de sus estados estacionarios de energía constante. Para un estado estacionario de una partícula unidimensional se cumple que $\Psi(x,t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$, donde la función de onda independiente del tiempo $\psi(x)$ es una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo dada, por la Ecuación (1.19).

PROBLEMAS

Las respuestas a los problemas numéricos se dan al final del libro.

1.1 (a) Calcule la energía de un fotón de radiación infrarroja cuya longitud de onda es 1064 nm. (b) Un láser Nd:YAG emite un pulso radiación de 1064 nm con una potencia media de 5×10^6 W y una duración de 2×10^{-8}s. Determine el número de fotones emitidos en el pulso. (Recuerde que 1 W = 1 J/s).

1.2 Calcule la longitud de onda de de Broglie de un electrón que se mueve con una velocidad 1/137 veces la de la luz. (A dicha velocidad la corrección relativista de la masa es despreciable.)

1.3 La función de trabajo del Na muy puro vale 2.75 eV, donde 1 eV=1.602×10^{-19} J. (a) Calcule la energía cinética máxima de los fotoelectrones emitidos por el Na cuando se expone a radiación ultravioleta de 200 nm. (b) Calcule la mayor longitud de onda que produce efecto fotoeléctrico en el Na puro. (c) La función de trabajo del sodio que no ha sido cuidadosamente purificado vale apreciablemente menos de 2.75 eV, debido al azufre y otras sustancias de los gases atmosféricos que se adsorben sobre su superficie. Cuando este Na impuro se expone a la radiación de 200 nm, ¿aumenta o disminuye la energía cinética máxima de los fotoelectrones, con respecto a la correspondiente al sodio puro expuesto a la misma radiación?

1.4 Cuando J.J. Thomson efectuaba investigaciones sobre los electrones en los tubos de rayos catódicos, observó que las partículas se comportaban de la forma que cabía esperar de acuerdo con la mecánica clásica. (a) Supongamos que los electrones se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 voltios y que pasan a través de una rendija colimadora que tiene una anchura de 0.100 cm. [Cada uno de estos electrones tiene una energía cinética de 1000 electronvoltios (eV), donde $1eV = 1.602\times10^{-19}$J.] Calcule el ángulo de difracción α de la Figura 1.1. (b) ¿Qué anchura debe tener la rendija para que $\alpha = 1.00°$ en electrones sometidos a una diferencia de potencial de 1000 voltios?

1.5 La energía cinética de una partícula en mecánica clásica se define como $T \equiv \frac{1}{2}mv^2$. Utilice los resultados de la Sección 1.4 para demostrar que $T + V = \frac{1}{2}mv_0^2 + mgx_0$ para una partícula que se mueve verticalmente en el campo gravitacional terrestre (suponiendo que g es constante), de modo que $T + V$ es constante.

1.6 Cierta partícula unidimensional está descrita por $\Psi = ae^{\ ibt}e^{-bmx^2/\hbar}$, donde a y b son constantes y m es la masa de la partícula. Obtenga la función de energía potencial para este sistema. *Pista*: Utilice la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

1.7 Cierto sistema unidimensional de una partícula tiene como energía potencial $V = 2c^2\hbar^2x^2/m$ y está en un estado estacionario con $\psi(x) = bxe^{-cx^2}$, donde b es una constante, $c = 2.00\ \text{nm}^{-2}$ y $m = 1.00\times10^{-27}$ g. Determine la energía de la partícula.

1.8 En un instante de tiempo dado una partícla unidimensional está descrita por $\Psi = (2/b^3)^{1/2}xe^{-|x|/b}$, donde b=3.000 nm. Si se hace una medida de la posición x de la partícula en dicho instante, obtenga la probabilidad de que el resultado esté comprendido (a) entre 0.9000 nm y 0.9001 nm (trate este intervalo como si fuese infinitesimal); (b) entre 0 y 2 nm (utilice la tabla de integrales del Apéndice si es necesario). (c) ¿Para qué valor de x es máxima la densidad de probabilidad? (No es necesario hacer ningún cálculo para responder a esta pregunta.) (d) Compruebe que Ψ está normalizada.

1.9 Utilice la Ecuación (1.23) para encontrar la respuesta al apartado (a) del ejemplo dado al final de la Sección 1.6 y compárela con la respuesta aproximada dada en dicho ejemplo.

1.10 Una partícula unidimensional está descrita por la función de estado

$$\Psi = (\operatorname{sen} at)(2/\pi c^2)^{1/4}e^{-x^2/c^2} + (\cos at)(32/\pi c^6)^{1/4}xe^{-x^2/c^2}$$

donde a es una constante y c = 2.000 Å. Si se mide la posición de la partícula en el instante $t - 0$, estime la probabilidad de que el resultado esté entre 2.000 Å y 2.001 Å.

1.11 ¿Qué importante función densidad de probabilidad interviene en (a) la teoría cinética de gases; (b) el análisis del error aleatorio de una medida?

1.12 ¿Cuáles de las siguientes funciones satisfacen *todos* los requisitos de una función densidad de probabilidad: (a) e^{iax}; (b) xe^{-bx^2}; (c) e^{-bx^2} (a y b son constantes positivas).

1.13 (a) Frank y Phyllis Heisenberg tienen dos hijos, y uno de ellos es una niña. ¿Cuál es la probabilidad de que el otro sea también una niña? (b) Bob y Barbara Schroedinger tienen dos hijos, y el mayor es una niña. ¿Cuál es la probabilidad de que el menor sea también una niña? (Suponga que las probabilidades de que nazcan niños y niñas son iguales.)

1.14 Si el pico de número másico 138 del espectro de masas del C_2F_6 tiene 100 unidades de altura, calcule las alturas de los picos de números másicos 139 y 140. Las abundancias isotópicas son: ^{12}C, 98.89%; ^{13}C, 1.11%; ^{19}F, 100%.

1.15 En el bridge, cada uno de los cuatro jugadores (A,B,C,D) recibe 13 cartas. Supongamos que entre A y C tienen 11 de las 13 espadas. ¿Cuál es la probabilidad de que las dos espadas restantes se distribuyan de forma que B y D tengan cada uno una?

1.16 Suponga que el 0.50% de la población sufre de cierta enfermedad. Suponga, además, que existe una prueba para dicha enfermedad que la detecta correctamente en 98 de cada 100 personas que la tienen, y que da un resultado falso positivo incorrecto en una de cada 100 personas que no la tienen. Encuentre la probabilidad de que alguien seleccionado al azar de la población general que de positiva la prueba, tenga realmente la enfermedad.

1.17 Dibuje los siguientes puntos en el plano complejo:(a) 3; (b) -i; (c) -2+3i.

1.18 Demuestre que $1/i$=-i.

1.19 Simplifique (a) i^2; (b) i^3; (c) i^4; (d) i^*i; (e) $(1 + 5i)(2 - 3i)$; (f) $(1 - 3i)/(4 + 2i)$. *Pista*: En (f) multiplique el numerador y el denominador por el conjugado complejo del denominador.

1.20 Clasifique cada uno de los siguientes números como números reales o imaginarios:(a) -17; (b) $2+i$; (c) $\sqrt{7}$; (d) $\sqrt{-1}$; (e) $\sqrt{-6}$; (f) 2/3; (g) π; (h) i^2; (i) $(a + bi)(a - bi)$, donde a y b son números reales.

1.21 Obtenga el conjugado complejo de (a) -4; (b) -2i; (c) $6 + 3i$; (d) $2e^{-i\pi/5}$.

1.22 Obtenga el valor absoluto y la fase de (a) i; (b) $2e^{i\pi/3}$, (c) $-2e^{i\pi/3}$; (d) $1-2i$.

1.23 Escriba cada uno de los siguientes números de la forma $re^{i\theta}$: (a) i; (b) -1; (c) $1-2i$; (d) $-1-i$.

1.24 ¿Dónde están situados en el plano complejo todos los números cuyo valor absoluto es 5? ¿Dónde están situados los puntos cuya fase es $\pi/4$?

1.25 (a) Obtenga las raíces cúbicas de 1.(b) Explique porqué cuando se representan en el plano complejo las n raíces n-simas de 1 caen todas ellas en un circulo de radio 1 y están separadas unas de otras por un ángulo $2\pi/n$.

1.26 Compruebe que

$$\operatorname{sen}\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}, \qquad \cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

1.27 Exprese cada una de las siguientes unidades en términos de las unidades fundamentales (cm,g,s) del sistema Gausiano: (a) dinas; (b) ergios; (c) statculombios. Exprese cada una de las siguientes unidades en términos de las unidades fundamentales del sistema SI (m, kg, s): (d) newton; (e) julios.

1.28 Calcule la fuerza que actúa sobre una partícula α que pasa a una distancia de 0.00300 Å de un núcleo de oro. Realice los cálculos dos veces, una usando las unidades SI y otra usando las unidades gausianas.

1.29 Diga cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas: (a) Una densidad de probabilidad nunca puede ser negativa. (b) La función de estado Ψ nunca puede ser negativa. (c) La función de estado Ψ debe ser una función real. (d) Si $z = z^*$, entonces z debe ser un número real. (e) $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi dx = 1$ para una partícula unidimensional. (f) El producto de un número por su conjugado complejo es siempre un número real.

CAPÍTULO 2

La partícula en una caja

Las funciones de onda estacionarias y los niveles de energía de un sistema de una partícula en una dimensión se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.19). En este capítulo resolveremos dicha ecuación para un sistema muy sencillo, el de la partícula en una caja unidimensional (Sección 2.2). Puesto que la ecuación de Schrödinger es una ecuación diferencial, repasaremos primero las matemáticas de las ecuaciones diferenciales (Sección 2.1).

2.1 ECUACIONES DIFERENCIALES

En esta sección consideraremos únicamente las ecuaciones diferenciales ***ordinarias***, que son aquellas que tienen una sola variable independiente. [Una ecuación diferencial en derivadas ***parciales*** tiene más de una variable independiente. Un ejemplo es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (1.16), en la que las variables independientes son t y x.] Una ecuación diferencial ordinaria es una relación que contiene una variable independiente x, una variable dependiente $y(x)$, y la primera, segunda,..., n-ésima derivadas de y (y', y'',..., $y^{(n)}$). Un ejemplo es

$$y''' + 2x(y')^2 + \operatorname{sen} x \cos y = 3e^x \tag{2.1}$$

El ***orden*** de la ecuación diferencial es el orden de la derivada más alta que interviene. La Ecuación (2.1) es, pues, de tercer orden.

Un tipo especial de ecuación diferencial es la ***ecuación diferencial lineal***, que tiene la forma

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \cdots + A_1(x)y' + A_0(x)y = g(x) \tag{2.2}$$

donde las A_i y g son funciones (algunas de las cuales pueden valer cero) que dependen solamente de x. La ecuación diferencial lineal de n-ésimo orden (2.2) contiene solamente las primeras potencias de la función y y de sus derivadas. Una ecuación diferencial que no puede escribirse de la forma (2.2) es *no lineal.* Si $g(x) = 0$ se dice que la ecuación diferencial lineal es ***homogénea***; en cualquier otro caso es ***no homogénea.*** La ecuación de Schrödinger unidimensional (1.19) es una ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden. Dividiendo por el coeficiente de y'', podemos escribir cualquier ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden de la forma

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \tag{2.3}$$

Supongamos que tenemos dos funciones independientes y_1 e y_2 que satisfacen ambas la Ecuación (2.3). Por independientes se entiende que y_2 no es simplemente un múltiplo de y_1. La solución general de la ecuación diferencial lineal homogénea (2.3) es entonces

$$y = c_1 y_1 + c_2 y_2 \tag{2.4}$$

donde c_1 y c_2 son constantes arbitrarias. Se comprueba fácilmente que es así sustituyendo la función (2.4) en la parte izquierda de la Ecuación (2.3):

$$\begin{aligned} &c_1 y_1'' + c_2 y_2'' + P(x) c_1 y_1' + P(x) c_2 y_2' + Q(x) c_1 y_1 + Q(x) c_2 y_2 \\ &= c_1[y_1'' + P(x) y_1' + Q(x) y_1] + c_2[y_2'' + P(x) y_2' + Q(x) y_2] \\ &= c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0 \end{aligned} \tag{2.5}$$

donde hemos tenido en cuenta que y_1 e y_2 satisfacen la Ecuación (2.3).

La solución general de una ecuación diferencial de orden n tiene normalmente n constantes arbitrarias. Para determinar estas constantes, hemos de disponer de ciertas ***condiciones límite***, que son condiciones que especifican el valor de la función y o de varias de sus derivadas en uno o más puntos. Por ejemplo, si y representa el desplazamiento de una cuerda vibrante que se mantiene fija por sus extremos, sabemos que y debe anularse en esos dos puntos. Un caso importante es la ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden con *coeficientes constantes*:

$$y'' + py' + qy = 0 \tag{2.6}$$

donde p y q son constantes. Para resolver esta ecuación supongamos tentativamente que la solución tiene la forma $y = e^{sx}$. Estamos buscando una función cuyas derivadas, multiplicadas por ciertas constantes, anulen la función original. La función exponencial se repite a si misma al derivarla y es, por tanto, la elección correcta. Sustituyendo esta función en la Ecuación (2.6) obtenemos

$$\begin{aligned} s^2 e^{sx} + pse^{sx} + qe^{sx} &= 0 \\ s^2 + ps + q &= 0 \end{aligned} \tag{2.7*}$$

La Ecuación (2.7) se denomina ***ecuación auxiliar***. Es una ecuación cuadrática cuyas raíces s_1 y s_2, supuestamente diferentes, proporcionan dos soluciones independientes de la Ecuación (2.6). De este modo, la solución general de esta ecuación es

$$y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \tag{2.8*}$$

Por ejemplo, para $y'' + 6y' - 7 = 0$ la ecuación auxiliar es $s^2 + 6s - 7 = 0$, sus raíces son $s_1 = 1$, $s_2 = -7$ y la solución general viene dada por $c_1 e^x + c_2 e^{-7x}$.

2.2 LA PARTÍCULA EN UNA CAJA UNIDIMENSIONAL

Una vez obtenida la solución de un tipo de ecuación diferencial, abordaremos un caso en el que podemos utilizar este tipo de solución para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Consideremos una partícula en una caja de potencial unidimensional. Se entiende por ello una partícula sujeta a una función de energía potencial que es infinita en todas partes a lo largo del eje x salvo en un segmento de longitud l, en el que la energía potencial vale cero. Un sistema como este puede parecer poco realista físicamente, pero como veremos más adelante, este modelo puede aplicarse con cierto éxito al movimiento electrónico en moléculas conjugadas; véase Sección

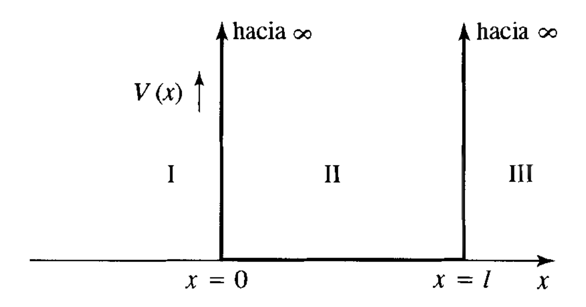


FIGURA 2.1 Función de energía potencial $V(x)$ para la partícula en una caja unidimensional.

16.2 y Problema 2.15. Situamos el origen de coordenadas en el extremo izquierdo del segmento de longitud l (Figura 2.1).

Existen tres regiones claramente diferenciadas. En las regiones I y III la energía potencial V vale infinito y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1.19) es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = (E - \infty)\psi$$

Despreciando E frente a ∞ obtenemos

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \infty\psi, \qquad \psi = \frac{1}{\infty}\frac{d^2\psi}{dx^2}$$

de donde concluimos que ψ vale cero fuera de la caja:

$$\psi_{\text{I}} = 0, \qquad \psi_{\text{III}} = 0 \tag{2.9}$$

En la región II, con x comprendida entre cero y l, la energía potencial vale cero, y la ecuación de Schrödinger (1.19) queda como sigue

$$\frac{d^2\psi_{\text{II}}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi_{\text{II}} = 0 \tag{2.10}$$

donde m es la masa de la partícula y E su energía. Ésta es claramente una ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden con coeficientes constantes, cuya ecuación auxiliar (2.7) proporciona

$$s^2 + 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$s = \pm\,(-2mE)^{1/2}\hbar^{-1} \tag{2.11}$$

$$s = \pm\,i(2mE)^{1/2}/\hbar \tag{2.12}$$

donde $i = \sqrt{-1}$. Utilizando la Ecuación (2.8), obtenemos

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \tag{2.13}$$

Definamos temporalmente

$$\theta \equiv (2mE)^{1/2}x/\hbar$$

$$\psi_{\text{II}} = c_1 e^{i\theta} + c_2 e^{-i\theta}$$

Tenemos además que $e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\text{sen}\,\theta$ [Ecuación (1.28)] y $e^{-i\theta} = \cos(-\theta) + i\,\text{sen}(-\theta) = \cos\theta - i\,\text{sen}\,\theta$, puesto que

$$\cos(-\theta) = \cos\theta \quad \text{y} \quad \text{sen}(-\theta) = -\text{sen}\,\theta \tag{2.14)*}$$

Por lo tanto desarrollamos

$$\begin{aligned}\psi_{\text{II}} &= c_1\cos\theta + ic_1\,\text{sen}\,\theta + c_2\cos\theta - ic_2\,\text{sen}\,\theta \\ &= (c_1 + c_2)\cos\theta + (ic_1 - ic_2)\,\text{sen}\,\theta \\ &= A\cos\theta + B\,\text{sen}\,\theta\end{aligned}$$

donde A y B son dos nuevas constantes arbitrarias. Así pues,

$$\psi_{\text{II}} = A\cos[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] + B\,\text{sen}[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] \tag{2.15}$$

Determinemos ahora A y B utilizando las condiciones límite. Parece razonable postular que la función de onda sea continua, es decir que su valor no cambie bruscamente. Si ψ ha de ser continua en el punto $x = 0$, entonces ψ_{I} y ψ_{II} deben tender al mismo valor en dicho punto:

$$\begin{aligned}\lim_{x\to 0}\psi_{\text{I}} &= \lim_{x\to 0}\psi_{\text{II}} \\ 0 &= \lim_{x\to 0}\{A\cos[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x] + B\,\text{sen}[\hbar^{-1}(2mE)^{1/2}x]\} \\ 0 &= A\end{aligned}$$

puesto que

$$\text{sen}\,0 = 0 \quad \text{y} \quad \cos 0 = 1 \tag{2.16)*}$$

La Ecuación (2.15), con $A = 0$, queda como sigue

$$\psi_{\text{II}} = B\,\text{sen}[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}x] \tag{2.17}$$

Aplicando aquí la condición de continuidad en $x = l$, obtenemos

$$B\,\text{sen}[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l] = 0 \tag{2.18}$$

B no puede ser cero, puesto que entonces se anularía la función de onda en todos los puntos y tendríamos una caja vacía. Por lo tanto, ha de cumplirse que

$$\text{sen}[(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l] = 0$$

La función seno vale cero cuando su argumento toma los valores $0, \pm\pi, \pm 2\pi, \pm 3\pi, \ldots$. Así pues

$$(2\pi/h)(2mE)^{1/2}l = \pm n\pi \tag{2.19}$$

El valor $n = 0$ es un caso especial. Según la Ecuación (2.19), para $n = 0$ tenemos $E = 0$. En este caso, las raíces (2.12) de la ecuación auxiliar son iguales y la solución (2.13) no es la solución completa de la ecuación de Schrödinger. Para obtener la solución completa hemos de volver a la Ecuación (2.10), que para $E = 0$ se reduce a $d^2\psi_{\text{II}}/dx^2 = 0$. Integrando obtenemos $d\psi_{\text{II}}/dx = c$ y $\psi_{\text{II}} - cx + d$, donde c y d son constantes. La condición límite $\psi_{\text{II}} = 0$ en $x = 0$ da $d = 0$, y la condición $\psi_{\text{II}} = 0$ en $x = l$ da $c = 0$. Así pues, $\psi_{\text{II}} = 0$ para $E - 0$ y, por tanto, $E = 0$ no es un valor permitido para la energía. De aquí que el valor $n = 0$ no esté permitido.

Despejando E en la Ecuación (2.19) obtenemos

$$E = \frac{n^2h^2}{8ml^2}, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.20)*}$$

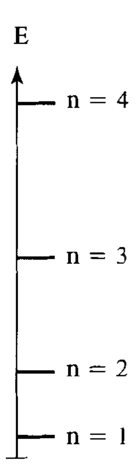


FIGURA 2.2 Los cuatro niveles de menor energía para la partícula en una caja unidimensional.

Solamente los valores de la energía dados por la Ecuación (2.20) permiten que ψ satisfaga la condición límite de continuidad en $x = l$. La imposición de una condición límite nos lleva a la conclusión de que los valores de la energía están cuantizados (Figura 2.2).

Este hecho contrasta notablemente con el resultado clásico de que la partícula en la caja puede tener cualquier energía no negativa. Nótese, además, que hay un valor mínimo, mayor que cero, para la energía de la partícula. El estado de energía más baja se denomina ***estado fundamental***, y los estados con energías superiores a la del fundamental son los ***estados excitados***.

EJEMPLO Una partícula de masa 2.00×10^{-26}g está en una caja de potencial unidimensional de 4.00 nm de longitud. Determine la frecuencia y la longitud de onda del fotón emitido cuando la partícula pasa del nivel $n = 3$ al $n = 2$.

Por conservación de la energía, la energía $h\nu$ del fotón emitido debe ser igual a la diferencia de energía entre los dos estados estacionarios [Ecuación (1.4); véase también la sección 9.10]:

$$h\nu = E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} = n_s^2h^2/8ml^2 - n_i^2h^2/8ml^2$$

$$\nu = \frac{(n_s^2 - n_i^2)h}{8ml^2} = \frac{(3^2 - 2^2)(6.626\times10^{-34}\text{ J s})}{8(2.00\times10^{-29}\text{ kg})(4.00\times10^{-9}\text{ m})^2} = 1.29\times10^{12}\text{ s}^{-1}$$

donde s e i denotan superior e inferior. Usando la relación $\lambda\nu = c$ obtenemos $\lambda = 2.32\times10^{-4}$m.

Sustituyendo la Ecuación (2.19) en la (2.17) obtenemos para la función de onda

$$\psi_{\text{II}} = B\,\text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.21}$$

El uso del signo negativo delante de $n\pi$ en la Ecuación (2.19) no proporciona otra solución independiente. Puesto que $\text{sen}(-\theta) = -\text{sen}\theta$, obtenemos simplemente la misma solución multiplicada por la constante -1.

La constante B en la Ecuación (2.21) permanece sin especificar. Para fijar su valor usamos la condición de normalización, dada por las Ecuaciones (1.24) y (1.22):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2\, dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2\, dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{0} |\psi_{\mathrm{I}}|^2\, dx + \int_{0}^{l} |\psi_{\mathrm{II}}|^2\, dx + \int_{l}^{\infty} |\psi_{\mathrm{III}}|^2\, dx = 1$$

$$|B|^2 \int_0^l \operatorname{sen}^2\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx = 1 = |B|^2\, \frac{l}{2} \tag{2.22}$$

donde la integral se ha resuelto utilizando la relación $2\,\operatorname{sen}^2 t = 1 - \cos 2t$. Tenemos

$$|B| = (2/l)^{1/2}$$

Obsérvese que solamente hemos determinado el valor absoluto de B. Esta constante puede valer tanto $-(2/l)^{1/2}$ como $(2/l)^{1/2}$. Más aun, B no tiene porque ser un número real, ya que podemos darle cualquier valor complejo cuyo módulo sea $(2/l)^{1/2}$. Todo lo que podemos decir es que $B = (2/l)^{1/2} e^{i\alpha}$, donde α es la fase de B, que puede tomar cualquier valor entre 0 y 2π (Sección 1.7). Escogiendo la fase igual a cero, escribimos las funciones de onda estacionarias de la partícula en la caja como sigue

$$\psi_{\mathrm{II}} = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.23*}$$

En las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran las gráficas de varias funciones de onda y de las densidades de probabilidad.

El número n que aparece en la expresión (2.20) para las energías y en la (2.23) para las funciones de onda, se denomina ***número cuántico***. Cada valor diferente del número cuántico n proporciona una función de onda y un estado diferente.

Las funciones de onda se anulan en determinados puntos que se denominan ***nodos***. Por cada aumento de una unidad en el valor del número cuántico n, la función de onda ψ tiene un nodo más. La existencia de nodos en ψ y en $|\psi|^2$ puede parecer sorprendente. Para $n = 2$, por ejemplo, la Figura 2.4 nos dice que la probabilidad de encontrar a la partícula en el centro de la caja, en $x = l/2$, vale cero. ¿Cómo puede la partícula ir de un lado a otro de la caja sin que pase por el centro de la misma en ningún momento? Esta paradoja proviene del intento de comprender el movimiento de las partículas microscópicas utilizando nuestra experiencia cotidiana sobre el movimiento de las partículas macroscópicas. Sin embargo, como indicamos en el Capítulo 1, los electrones y otras "partículas" microscópicas no pueden describirse completa y correctamente usando los conceptos de la física clásica extraídos del mundo macroscópico.

La Figura 2.4 muestra que la probabilidad de encontrar a la partícula en diferentes partes de la caja es completamente diferente del resultado clásico. Clásicamente una partícula en una caja

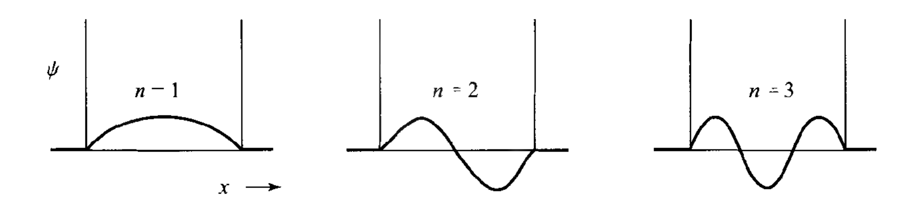


FIGURA 2.3 Gráficas de ψ para los tres estados de menor energía de la partícula en la caja.

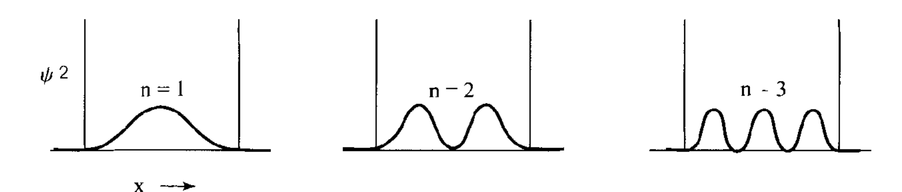


FIGURA 2.4 Gráficas de $|\psi|^2$ para los tres estados de menor energía de la partícula en la caja.

con una energía dada, se mueve con velocidad constante y choca elásticamente con las paredes. Existe, por tanto, la misma probabilidad de encontrarla en cualquier punto de la caja. Mecanocuánticamente, la probabilidad de encontrar a la partícula tiene un máximo en el centro de la caja, para el nivel de energía más baja. Al pasar a niveles de energía superiores, con más nodos, los máximos y mínimos de probabilidad están cada vez más próximos entre sí, y las variaciones de la probabilidad a lo largo de la caja acaban haciéndose indetectables. Para números cuánticos elevados nos acercamos, por tanto, al resultado clásico de densidad de probabilidad uniforme.

El resultado de que en el límite de los grandes números cuánticos la mecánica cuántica se transforma en mecánica clásica, se conoce como *principio de correspondencia de Bohr.* Puesto que la mecánica Newtoniana es válida para los objetos macroscópicos (que se mueven a velocidades muy inferiores a la de la luz), cabe esperar que la mecánica cuántica no relativista dé las mismas respuestas que la mecánica clásica para objetos macroscópicos. Debido al valor extremadamente pequeño de la constante de Planck, la cuantización de la energía no es observable en objetos macroscópicos. Puesto que la masa de la partícula y el cuadrado de la longitud de la caja aparecen en el denominador de la Ecuación (2.20), un objeto macroscópico en el interior de una caja macroscópica, que se mueva con una energía macroscópica, tendrá un elevadísimo valor de n y, por consiguiente, de acuerdo con el principio de correspondencia, mostrará un comportamiento clásico.

Tenemos un conjunto de funciones de onda, cada una de ellas con un valor diferente de la energía, caracterizadas por el número cuántico n que puede tomar valores enteros a partir de la unidad. Utilicemos el subíndice i para denotar una función de onda particular con número cuántico n_i:

$$\psi_i = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right), \qquad 0 < x < l$$
$$\psi_i = 0 \quad \text{en cualquier otro lugar}$$

Puesto que la función de onda esta normalizada, tenemos

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = 1 \qquad \text{si } \; i = j \tag{2.24}$$

Preguntémonos ahora por el valor de esta integral cuando se utilizan funciones de onda correspondientes a *diferentes* niveles de energía:

$$\int_{\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = \int_0^l \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_i \pi x}{l}\right) \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_j \pi x}{l}\right) dx, \qquad n_i \neq n_j$$

Hagamos $t = \pi x / l$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = \frac{2}{l} \int_0^{\pi} \operatorname{sen} n_i t \; \operatorname{sen} n_j t \; dt \cdot \frac{l}{\pi} \tag{2.25}$$

La integral puede evaluarse usando la identidad

$$\operatorname{sen} n_i t \ \operatorname{sen} n_j t = \tfrac{1}{2}\cos\left[(n_i - n_j)\, t\right] - \tfrac{1}{2}\cos\left[(n_i + n_j)\, t\right]$$

Nos queda

$$\int_{\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \tfrac{1}{2}\cos\left[(n_i - n_j)\, t\right] dt - \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \tfrac{1}{2}\cos\left[(n_i + n_j)\, t\right] dt = 0$$

puesto que $\operatorname{sen} m\pi = 0$ para m entero. De este modo tenemos

$$\int_{\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = 0, \qquad i \neq j \tag{2.26}$$

Cuando se cumple la Ecuación (2.26), se dice que las funciones ψ_i y ψ_j son ***ortogonales*** entre sí para $i \neq j$. Podemos combinar las Ecuaciones (2.24) y (2.26) de la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \, \psi_j \, dx = \delta_{ij} \tag{2.27}$$

El símbolo δ_{ij} de denomina ***delta de Kronecker*** (en honor a este matemático), y vale 1 cuando los dos índices i y j son iguales, y 0 cuando los índices son diferentes:

$$\delta_{ij} \equiv \begin{cases} 0 & \text{para} \quad i \neq j \\ 1 & \text{para} \quad i = j \end{cases} \qquad \textbf{(2.28)*}$$

La propiedad (2.27) de las funciones de onda se denomina ***ortonormalidad.*** Hemos demostrado que esta propiedad la satisfacen las funciones de onda de la partícula en la caja. En la sección 7.2 demostraremos esta propiedad de forma más general.

Una forma más rigurosa de tratar el problema de la partícula en la caja con paredes infinitas consiste en analizar primero la partícula en una caja con saltos de potencial finitos en las paredes y tomar entonces el límite en el que el potencial en el salto se hace infinito. Los resultados que se obtienen en dicho límite coinciden con los dados por las Ecuaciones (2.20) y (2.23) (véase Problema 2.19).

2.3 LA PARTÍCULA LIBRE EN UNA DIMENSIÓN

Por una partícula libre se entiende aquella que no está sometida a ninguna fuerza. Integrando la Ecuación (1.12) para una partícula libre se obtiene que la energía potencial permanece constante para cualquier valor de x. Puesto que la elección del cero de energía es arbitraria, podemos escribir $V(x) = 0$. La ecuación de Schrödinger (1.19) queda entonces como sigue

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \tag{2.29}$$

Esta ecuación es la misma que la Ecuación (2.10) (salvo por las condiciones límite), así que su solución general es la dada por la Ecuación (2.13):

$$\psi = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \tag{2.30}$$

¿Qué condiciones límite hemos de imponer en este caso? Parece razonable postular (puesto que $\psi\psi^* dx$ representa una probabilidad) que ψ permanezca finita cuando x tiende a $\pm\infty$. Si la energía es menor que cero, entonces esta condición límite no se cumple, ya que para $E < 0$ tenemos

$$i(2mE)^{1/2} = i(-2m|E|)^{1/2} = i \cdot i \cdot (2m|E|)^{1/2} = -(2m|E|)^{1/2}$$

y el primer término en la Ecuación (2.30), por tanto, se hace infinito conforme x tiende a menos infinito. De la misma forma, si E es negativa, el segundo término en la Ecuación (2.30) se hace infinito conforme x tiende a más infinito. Así pues, la condición límite requiere que

$$E \geq 0 \tag{2.31}$$

para la partícula libre. La función de onda es oscilante y viene dada por una combinación lineal de un término seno y de un término coseno [Ecuación (2.15)]. Para la partícula libre la energía no está cuantizada; todas las energías no negativas están permitidas. Puesto que hemos tomado $V = 0$, toda la energía E es en este caso energía cinética. Si intentamos determinar las constantes arbitrarias c_1 y c_2 mediante normalización, encontramos que la integral $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx$ es infinita. En otras palabras, la función de onda de la partícula libre no es normalizable en el sentido habitual. Esto es lo que cabe esperar desde el punto de vista físico, ya que no hay ninguna razón que justifique que la probabilidad de encontrar a la partícula libre tienda a cero conforme x tienda a $\pm\infty$.

El problema de la partícula libre representa una situación ficticia, ya que en realidad no puede existir ninguna partícula que no interaccione con cualquier otra partícula en el Universo.

2.4 LA PARTÍCULA EN UN POZO RECTANGULAR

Consideremos una partícula en una caja unidimensional con paredes de altura finita (Figura 2.5a). La función de energía potencial es $V = V_0$ para $x < 0$, $V = 0$ para $0 \leq x \leq l$ y $V = V_0$ para $x > l$. Hay dos casos a examinar, dependiendo de si la energía de la partícula E es inferior o superior a V_0.

Veamos primero el caso en el que $E < V_0$. La ecuación de Schrödinger (1.19) en las regiones I y III es $d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0)\psi = 0$. Esta es una ecuación diferencial lineal homogénea con coeficientes constantes, y su ecuación auxiliar (2.7) es $s^2 + (2m/\hbar^{1/2})(E - V_0) = 0$ con raíces $s = \pm(2m/\hbar^2)^2(V_0 - E)^{1/2}$. Por tanto,

$$\psi_{\text{I}} = C\exp\left[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x\right] + D\exp\left[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x\right]$$
$$\psi_{\text{III}} = F\exp\left[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x\right] + G\exp\left[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x\right]$$

donde C, D, F y G son constantes.

Como en la Sección 2.3, debemos evitar que ψ_{I} se haga infinita conforme $x \to -\infty$. Puesto que hemos supuesto que $E < V_0$, la cantidad $(V_0 - E)^{1/2}$ es un número real positivo, de modo que para

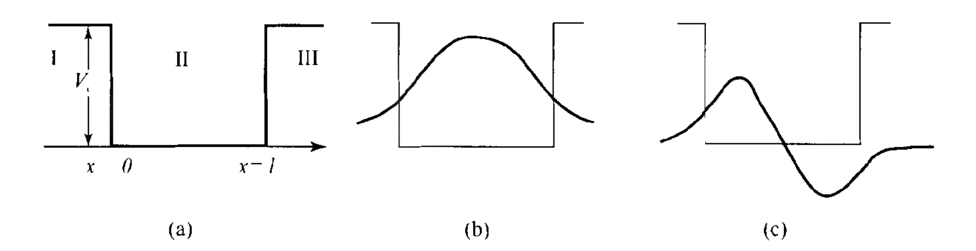


FIGURA 2.5 (a) Función de energía potencial para una partícula en un pozo de potencial unidimensional rectangular. (b) Función de onda para el estado fundamental de dicho potencial. (c) Función de onda para el primer estado excitado.

que $\psi_{\rm I}$ se mantenga finita cuando $x \to -\infty$ hemos de tomar $D = 0$. Igualmente, para que $\psi_{\rm III}$ se mantenga finita cuando $x \to +\infty$, hemos de tomar $F = 0$. Tenemos entonces que

$$\psi_{\rm I} = C \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x], \quad \psi_{\rm III} = G \exp[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x]$$

En la región II, con $V = 0$, la ecuación de Schrödinger es la (2.10) y su solución viene dada por la Ecuación (2.15):

$$\psi_{\rm II} = A \cos[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] + B \operatorname{sen}[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] \tag{2.32}$$

Para completar el problema, hemos de imponer las condiciones límite. Como con la partícula en la caja de paredes infinitas, exigimos que la función de onda sea continua en $x = 0$ y en $x = l$, es decir $\psi_{\rm I}(0) = \psi_{\rm II}(0)$ y $\psi_{\rm II}(l) = \psi_{\rm III}(l)$. La función de onda tiene cuatro constantes arbitrarias, así que necesitamos alguna condición límite más, aparte de estas dos. Además de exigir que ψ sea continua, exigiremos que su derivada primera $d\psi/dx$ sea también continua en cualquier punto. Para justificar esta condición notemos que si $d\psi/dx$ cambiase de forma discontinua en un determinado punto, entonces su derivada (su velocidad de cambio instantánea) $d^2\psi/dx^2$ se haría infinita en dicho punto. Sin embargo, para una partícula en un pozo rectangular, la ecuación de Schrödinger $d^2\psi/dx^2 = (2m/\hbar^2)(V - E)\psi$ no contiene ningún infinito a la derecha del signo igual, de manera que $d^2\psi/dx^2$ no puede hacerse infinita. [Para un tratamiento más riguroso, véase D. Branson, *Am. J. Phys.*, **47**, 1000 (1979).] Por tanto, $d\psi_{\rm I}/dx = d\psi_{\rm II}/dx$ en $x = 0$ y $d\psi_{\rm II}/dx = d\psi_{\rm III}/dx$ en $x = l$.

De la condición $\psi_{\rm I}(0) = \psi_{\rm II}(0)$ obtenemos $C = A$, de la condición $\psi_{\rm I}'(0) = \psi_{\rm II}'(0)$ obtenemos $B = (V_0 - E)^{1/2}A/E^{1/2}$ (Problema 2.18a) y de la condición $\psi_{\rm II}(l) = \psi_{\rm III}(l)$ obtenemos una ecuación complicada para determinar G en función de A. La constante A se determina mediante normalización.

Tomando $\psi_{\rm II}'(l) = \psi_{\rm III}'(l)$, dividiendo esta ecuación por $\psi_{\rm II}(l) = \psi_{\rm III}(l)$ y expresando B en función de A, obtenemos la siguiente ecuación para los niveles de energía (Problema 2.18b):

$$(2E - V_0) \operatorname{sen}[(2mE)^{1/2}l/\hbar] = 2(V_0E - E^2)^{1/2} \cos[(2mE)^{1/2}l/\hbar] \tag{2.33}$$

[Aunque $E = 0$ satisface la Ecuación (2.33), no es un valor de la energía permitido, ya que da $\psi = 0$ (Problema 2.27).] Definiendo las constantes adimensionales ε y b como

$$\varepsilon = E/V_0 \quad \text{y} \quad b \equiv (2mV_0)^{1/2}l/\hbar \tag{2.34}$$

y dividiendo la Ecuación (2.33) por V_0 obtenemos

$$(2\varepsilon - 1) \operatorname{sen}(b\varepsilon^{1/2}) - 2(\varepsilon - \varepsilon^2)^{1/2} \cos(b\varepsilon^{1/2}) = 0 \tag{2.35}$$

Únicamente los valores particulares de la energía E que satisfacen la Ecuación (2.33) proporcionan una función de onda que es continua y cuya derivada primera también lo es. Los niveles de energía están, pues, cuantizados para $E < V_0$. Para obtener los niveles de energía permitidos, podemos representar la parte izquierda de la Ecuación (2.35) frente a ε para $0 < \varepsilon < 1$ y determinar los puntos en los que la curva corta al eje horizontal (véase también Problema 4.31c). Un estudio detallado (*Merzbacher*, Sección 6.8) muestra que el número de niveles de energía permitidos con $E < V_0$ es N, donde N satisface

$$N - 1 < b/\pi \le N \qquad \text{donde} \quad b \equiv (2mV_0)^{1/2}l/\hbar$$

Por ejemplo, si $V_0 = h^2/ml^2$, entonces $b/\pi = 2(2^{1/2}) = 2.83$ y $N = 3$.

En la Figura 2.5 se muestra la función de onda ψ de los dos niveles de energía más bajos. La función de onda es oscilante en el interior de la caja y se anula exponencialmente fuera de la misma. También aquí el número de nodos aumenta en una unidad conforme al subir de un nivel a otro.

Hasta ahora hemos tratado solamente estados con $E < V_0$. Para $E > V_0$, la cantidad $(V - E)^{1/2}$ es imaginaria y las funciones ψ_{I} y ψ_{III} oscilan conforme x tiende a $\pm\infty$ (como las de la partícula libre), en lugar de anularse. No hay ninguna razón para hacer que las constantes D en ψ_{I} y F en ψ_{III} sean iguales a cero. Con estas constantes adicionales disponibles para que las funciones ψ y ψ' satisfagan las condiciones límite, no es necesario restringir los valores de la energía E para que las funciones de onda se comporten bien. Por tanto, todas las energías por encima de V_0 están permitidas.

Un estado en el que $\psi \to 0$ conforme $x \to \infty$ y $x \to -\infty$ se denomina estado ***enlazante***. Para un estado enlazante, la probabilidad de encontrar a la partícula se concentra en su mayor parte en una región finita del espacio. Para un estado ***no enlazante***, la función de onda ψ no tiende a cero conforme $x \to \pm\infty$ y no es normalizable. Para la partícula en un pozo rectangular, los estados con $E < V_0$ son enlazantes y los estados con $E > V_0$ son no enlazantes. Para la partícula en la caja de paredes infinitas, todos los estados son enlazantes, y para la partícula libre, todos los estados son no enlazantes.

2.5 EFECTO TÚNEL

Para la partícula en un pozo de potencial rectangular (Sección 2.4) la Figura 2.5 y las expresiones para ψ_{I} y ψ_{III} muestran que en los estados enlazantes existe una probabilidad distinta de cero de encontrar a la partícula en las regiones I y III, donde la energía total es menor que la energía potencial $V = V_0$. Clásicamente, este comportamiento no está permitido. Las ecuaciones clásicas $E = T + V$ y $T \geq 0$, donde T es la energía cinética, implican que la energía total E no puede ser inferior a la energía potencial V.

Consideremos una partícula en una caja unidimensional con paredes de altura finita y espesor finito (Figura 2.6). Clásicamente la partícula no puede escapar de la caja, a menos que su energía sea mayor que la de la barrera de potencial V_0. Sin embargo, el tratamiento mecanocuántico (que omitimos) muestra que existe una probabilidad finita de que la partícula, con una energía total inferior a V_0, aparezca fuera de la caja.

El término ***efecto túnel*** denota la penetración de una partícula en una región prohibida clásicamente (como en la Figura 2.5) o el paso de una partícula a través de una barrera de potencial cuya altura es superior a la energía de la partícula. Puesto que el efecto túnel es un efecto cuántico, la probabilidad de que ocurra es mayor cuanto menos clásico es el comportamiento de la partícula. El efecto túnel es, por tanto, más frecuente en partículas de masa pequeña. (Nótese que cuanto mayor sea la masa m, más rápidamente tienden a cero las funciones ψ_{I} y ψ_{III} de la Sección 2.4). En los electrones el efecto túnel ocurre fácilmente, y en los átomos de hidrógeno tiene lugar más fácilmente que en los átomos pesados.



FIGURA 2.6 Función energía potencial para la partícula en una caja unidimensional de altura y grosor finitos.

La emisión de partículas alfa desde un núcleo radioactivo se produce mediante efecto túnel de las mismas, a través de una barrera de potencial generada por las fuerzas nucleares atractivas de corto alcance y la fuerza culombiana repulsiva del núcleo con la partícula alfa. La molécula de NH_3 es piramidal, y existe una barrera de energía potencial para la inversión de la misma, con un máximo de energía potencial en la configuración planar. Los átomos de hidrógeno pueden cruzar esta barrera mediante efecto túnel, dando lugar a la inversión de la molécula. En la molécula de CH_3CH_3 hay una barrera de rotación interna, con un máximo de energía potencial en la posición eclipsada de los átomos de hidrógeno. Estos átomos pueden también cruzar la barrera desde una posición alternada a la otra. El efecto túnel de los electrones es importante en las reacciones de oxidación-reducción y en los procesos de electrodo. El efecto túnel afecta también normalmente, de forma significativa, a la velocidad de las reacciones químicas con transferencia de átomos de hidrógeno, Véase R.P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman & Hall, 1980.

El microscopio de efecto túnel, inventado en 1981, utiliza el efecto túnel de los electrones a través del espacio comprendido entre una punta extremadamente fina de metal y la superficie de un sólido conductor, para producir imágenes de los átomos individuales de la superficie sólida. Se aplica un pequeño voltaje entre el sólido y la punta de metal y se ajusta la altura de la punta al moverse sobre la superficie de manera que el flujo de corriente se mantenga constante. La representación de la altura de la punta frente a su posición es la que proporciona la imagen de la superficie.

2.6 RESUMEN

La solución general de una ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden con coeficientes constantes $y''(x) + py'(x) + qy(x) = 0$ es $y = c_1e^{s_1x} + c_2e^{s_2x}$, donde s_1 y s_2 son las soluciones de la ecuación auxiliar $s^2 + ps + q = 0$.

Para una partícula en una caja unidimensional (con energía potencial $V = 0$ para $0 \leq x \leq l$ y $V = \infty$ en cualquier otra parte), las funciones de ondas estacionarias y las energías son $\psi = (2/l)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/l)$ para $0 \leq x \leq l$ y $\psi = 0$ en cualquier otro punto, y $E = n^2h^2/8ml^2$, donde $n =$ 1,2,3,. . . .

PROBLEMAS

2.1 (a) Resuelva $y''(x) + y'(x) - 6y(x) = 0$. (b) Determine las constantes arbitrarias de la solución si las condiciones límite son $y = 0$ en $x = 0$ y $y' = 1$ en $x = 0$.

2.2 (a) Para el caso en el que las raíces de la ecuación auxiliar son iguales, $s_1 = s_2 = s$, obtenemos solamente una solución independiente de la ecuación diferencial lineal homogénea de segundo orden: e^{sx}. Compruebe que xe^{sx} es la segunda solución. (b) Resuelva $y''(x) - 2y'(x) + y(x) = 0$.

2.3 Clasifique la segunda ley de Newton (1.8) como una ecuación diferencial lineal o no lineal para cada una de estas fuerzas (a, b, c y k son constantes). (a) $F = c$; (b) $F = -kx$; (c) $F = -ax^3$; (d) $F = b\,\text{sen}\,ax$; (e) $F = a - kx$. [Los sistemas mecanoclásicos que muestran un comportamiento caótico (Sección 1.4) obedecen ecuaciones diferenciales no lineales, pero no todas las ecuaciones diferenciales no lineales presentan comportamiento caótico.]

2.4 Determine el número cuántico n correspondiente a un objeto macroscópico de masa 1.0 g, que se mueve con una velocidad de 1.0 cm/s en una caja unidimensional de longitud 1.0 cm.

2.5 Considere una partícula con número cuántico n que se mueve en una caja unidimensional de longitud l. (a) Determine la probabilidad de encontrar a la partícula en el cuarto izquierdo de la caja. (b) ¿Para qué valor de n es máxima esta probabilidad? (c) ¿Cuál es el límite de dicha probabilidad cuando $n \to \infty$? (d) ¿Qué principio se ejemplifica en (c)?

2.6 Sea un electrón en una caja unidimensional de longitud 2.000 Å, con el lado izquierdo de la caja situado en $x = 0$. (a) Supongamos que tenemos un millón de sistemas como este, cada uno de ellos en

el estado $n = 1$, y que medimos la coordenada x del electrón en cada uno de estos sistemas. ¿Cuántas veces aproximadamente encontraremos al electrón entre 0.600 y 0.601 Å? Suponga que el intervalo es infinitesimal. *Pista*: Compruebe si la calculadora trabaja en grados o en radianes. (b) Supongamos que tenemos un gran número de estos sistemas, cada uno de ellos en el estado $n = 1$, y que medimos la coordenada x del electrón en cada uno de estos sistemas y encontramos que el electrón está entre 0.700 Å y 0.701 Å en 126 de las medidas. ¿En cuántas de estas medidas aproximadamente encontraremos al electrón entre 1.000 Å y 1.001 Å?

2.7 Una descripción extremadamente elemental de un electrón en un átomo o molécula consiste en tratarlo como una partícula en una caja unidimensional cuya longitud es del orden del tamaño de los átomos y moléculas. (a) Para un electrón en una caja unidimensional de longitud 1.0 Å, calcule la separación existente entre los dos niveles de energía más bajos. (b) Calcule la longitud de onda de un fotón correspondiente a una transición entre estos dos niveles. (c) ¿En qué parte del espectro electromagnético está dicha longitud de onda?

2.8 Una partícula de masa $9.2\times10^{\ 28}$ g que está en cierta caja unidimensional pasa del nivel $n = 5$ al nivel $n = 2$ emitiendo un fotón de frecuencia 6.0×10^{14} s^{-1}. Determine la longitud de la caja.

2.9 Un electrón en cierto nivel de energía excitado de una caja unidimensional de longitud 2.00 Å sufre una transición al estado fundamental emitiendo un fotón de longitud de onda 8.79 nm. Determine el número cuántico del estado inicial.

2.10 Un electrón en un estado estacionario de una caja unidimensional de longitud 0.300 nm emite un fotón de frecuencia 5.05×10^{15} s^{-1}. Determine los números cuánticos inicial y final para esta transición.

2.11 La frecuencia de absorción desde el estado $n = 1$ hasta el estado $n = 2$ para cierta partícula en una caja unidimensional es 6.0×10^{12} s^{-1}. Calcule la frecuencia de absorción para este sistema desde el estado $n = 2$ hasta el estado $n = 3$.

2.12 El origen de coordenadas de una partícula en una caja unidimensional de longitud l puede situarse en el centro de la caja. Obtenga las funciones de onda y los niveles de energía con esta elección del origen.

2.13 (a) Dibuje de forma aproximada las gráficas de ψ y ψ^2 para los estados de la partícula en la caja con $n = 4$ y $n = 5$. (b) Utilice el cálculo diferencial para determinar la pendiente de ψ^2 para el estado $n = 4$ en $x = \frac{1}{2}l$ y compruebe que la curva dibujada tiene la pendiente correcta.

2.14 Las integrales en las que aparecen funciones trigonométricas pueden evaluarse usando las identidades del Problema 1.26. Utilice la forma exponencial compleja de la función seno para comprobar la Ecuación (2.27) para las funciones de onda de la partícula en la caja.

2.15 Los electrones pi de una cadena conjugada pueden tratarse de forma elemental como partículas que se mueven en una caja de potencial como la de la Figura 2.1, donde la longitud de la caja es algo mayor que la longitud de la cadena conjugada. El principio de exclusión de Pauli (Capítulo 10) limita a dos el número de electrones que ocupan cada nivel de la caja. (Estos dos electrones tienen espines opuestos.) Para la molécula de butadieno, $CH_2{-}CHCH{=}CH_2$, tome una longitud de caja de 7.0 Å y utilice este modelo para estimar la longitud de onda de la luz absorbida cuando se excita un electrón pi desde el nivel de la caja ocupado más alto al nivel vacío más bajo. El valor experimental es de 217 nm.

2.16 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la partícula en la caja contiene las constantes h y m, y las condiciones límite introducen la longitud de la caja l. Cabe esperar, por tanto, que las energías estacionarias sean funciones de h, m y l, es decir $E = f(h, m, l)$. [El resultado que se obtiene es $E = (n^2/8)(h^2/ml^2)$.] Demuestre que los únicos valores de a, b y c que permiten que el producto $h^a m^b l^c$ tenga dimensiones de energía son $a = 2$, $b = -1$ y $c = -2$.

2.17 Escriba la función de onda dependiente del tiempo para una partícula libre con energía E.

2.18 (a) Para una partícula en una caja rectangular (Sección 2.4), compruebe que $B = (V_0 - E)^{1/2}A/E^{1/2}$. (b) Derive la Ecuación (2.33).

2.19 Para una partícula en un pozo rectangular (Sección 2.4) demuestre que en el límite $V_0 \to \infty$ (a) la Ecuación (2.33) da $E = n^2h^2/8ml^2$, como en la Ecuación (2.20), y (b) la función de onda tiende a las dadas por las Ecuaciones (2.9) y (2.21).

2.20 Dibuje ψ de forma aproximada para el siguiente nivel de energía más bajo de la Figura 2.5.

2.21 Calcule el número de estados enlazantes que tiene un electrón en un pozo rectangular unidimensional de 15.0 eV de profundidad y 2.00 Å de anchura. Utilice (6.107).

2.22 Obtenga los niveles de energía enlazantes permitidos para el sistema del problema 2.21 usando una calculadora programable o un computador para evaluar la parte izquierda de la Ecuación (2.35) tomando valores de ε desde 0 a 1 en pequeños intervalos.

2.23 Para una partícula en un pozo rectangular unidimensional, (a) ¿debe haber al menos un estado enlazante? y (b) ¿es ψ'' continua en $x = 0$?

2.24 El nivel más bajo de energía para un electrón en cierto pozo rectangular de 20.0 eV de profundidad, está 3.00 eV por encima del fondo del pozo. Determine la anchura del pozo. *Pista*: Utilice $\tan\theta = \text{sen}\,\theta/\cos\theta$.

2.25 Para un electrón en cierto pozo rectangular de 2.00 aJ de profundidad hay solamente tres niveles de energía enlazantes. Determine las anchuras mínima y máxima posibles de este pozo. Un atojulio (aJ) $\equiv 10^{-18}$J.

2.26 Indique si el número de niveles de energía enlazantes de una partícula en un pozo de potencial de profundidad V_0 y anchura l, aumenta, disminuye o permanece igual (a) cuando V_0 aumenta manteniendo l fija, (b) cuando l aumenta manteniendo V_0 fija.

2.27 Para el caso $E = 0$ de una partícula en un pozo rectangular de anchura V_0, la solución de la ecuación de Schrödinger dentro del pozo es $\psi_{\text{II}} = ax + b$ [véase la discusión que sigue a la Ecuación (2.19)]. (a) Utilice las condiciones límite para obtener cuatro ecuaciones que relacionen las constantes a y b con las constantes C y G en la ecuación que precede a la (2.32). (b) Muestre que, si $C > 0$ (o si $C < 0$), las ecuaciones obtenidas en (a) llevan a la contradicción de que G es a la vez menor y mayor que cero. De aquí que $C = 0$. (c) Muestre que para $C = 0$ se obtiene $\psi = 0$ en todos los puntos, por lo que la energía $E = 0$ no está permitida.

2.28 La energía de la mayoría de las estrellas proviene de la fusión de los núcleos de hidrógeno en núcleos de helio. La temperatura en el interior del Sol (una estrella típica) es 15×10^6 K. A esta temperatura, los núcleos no tienen virtualmente la suficiente energía cinética como para superar su repulsión electrostática mútua y acercarse lo suficiente para que se produzca la fusión. Por tanto, cuando Eddington propuso en 1920 que la fusión nuclear es la fuente de la energía estelar, su idea fué rechazada. Explique porqué tiene lugar la fusión en las estrellas, a pesar de la aparente dificultad anteriormente mencionada.

2.29 ¿Verdadero o falso? (a) El estado fundamental de la partícula en la caja tiene el número cuántico $n = 0$. (b) Las funciones de onda estacionarias de la partícula en la caja son discontinuas en ciertos puntos. (c) La primera derivada de cada función de onda estacionaria de la partícula en la caja es discontinua en ciertos puntos. (d) El máximo de densidad de probabilidad para todos los estados estacionarios de la partícula en la caja está en el centro de la caja. (e) Para el estado estacionario $n = 2$ de la partícula en la caja, la probabilidad de encontrar a la partícula en el cuarto izquierdo de la caja es igual a la probabilidad de encontrarla en el cuarto derecho. (Responda a esta cuestión y a la siguiente sin evaluar ninguna integral.) (f) Para el estado estacionario $n = 1$ de la partícula en la caja, la probabilidad de encontrar a la partícula en el tercio izquierdo de la caja es igual a la probabilidad de encontrarla en el tercio medio. (g) La longitud de onda de una transición de absorción de una partícula en una caja desde el estado con número cuántico n al $n + 1$, disminuye conforme aumenta el número cuántico n.

CAPÍTULO 3

Operadores

3.1 OPERADORES

Vamos a desarrollar ahora la teoría de la mecánica cuántica de una forma más general que la utilizada hasta el momento. Comenzamos escribiendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo unidimensional para una partícula (1.19) de la forma

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x) \tag{3.1}$$

La entidad que aparece entre corchetes en esta ecuación es un *operador*. La Ecuación (3.1) sugiere que tenemos un operador energía que, al actuar sobre la función de onda, nos devuelve a la propia función de onda multiplicada por un valor permitido de la energía. Hablamos por tanto de operadores.

Un ***operador*** es una regla que transforma una función dada en otra. Por ejemplo, sea $\hat{D}$ el operador que deriva una función con respecto a x. Usamos el acento circunflejo para caracterizar a un operador. Suponiendo que $f(x)$ es derivable, el resultado de operar con $\hat{D}$ sobre $f(x)$ es $\hat{D}f(x) = f'(x)$. Por ejemplo, $\hat{D}(x^2 + 3e^x) = 2x + 3e^x$. Si $\hat{3}$ es el operador que multiplica a una función por 3, entonces $\hat{3}(x^2 + 3e^x) = 3x^2 + 9e^x$. Si cos es el operador que toma el coseno de una función, entonces la aplicación de cos sobre la función $x^2 + 1$ da $\cos(x^2 + 1)$. Si el operador $\hat{A}$ transforma a la función $f(x)$ en la función $g(x)$, escribimos $\hat{A}f(x) = g(x)$.

Definimos la ***suma*** y la ***diferencia*** de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ de la forma

$$(\hat{A} + \hat{B})f(x) \equiv \hat{A}f(x) + \hat{B}f(x) \qquad \textbf{(3.2)*}$$
$$(\hat{A} - \hat{B})f(x) \equiv \hat{A}f(x) - \hat{B}f(x)$$

Por ejemplo, si $\hat{D} \equiv d/dx$, entonces

$$(\hat{D} + \hat{3})(x^3 - 5) \equiv \hat{D}(x^3 - 5) + 3(x^3 - 5) = 3x^2 + (3x^3 - 15) = 3x^3 + 3x^2 - 15$$

El ***producto*** de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se define como

$$\hat{A}\hat{B}f(x) \equiv \hat{A}[\hat{B}f(x)] \qquad \textbf{(3.3)*}$$

Como vemos, primero hacemos actuar sobre $f(x)$ al operador situado a la derecha del producto de operadores, y a continuación tomamos la función resultante para aplicarle el operador situado a la izquierda del producto. Por ejemplo,

$$\hat{3}\hat{D}f(x) = \hat{3}[\hat{D}f(x)] = \hat{3}f'(x) = 3f'(x)$$

En este caso, no habría diferencia en el resultado final si alterásemos el orden de aplicación de los operadores. En general, sin embargo, no podemos suponer que $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ produzcan el mismo efecto. Tomemos, por ejemplo, los operadores d/dx y $\hat{x}$:

$$\hat{D}\hat{x}f(x) = \frac{d}{dx}[xf(x)] = f(x) + xf'(x) = (\hat{1} + \hat{x}\hat{D})f(x) \tag{3.4}$$

$$\hat{x}\hat{D}f(x) = \hat{x}\left[\frac{d}{dx}f(x)\right] = xf'(x)$$

En este caso $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ son operadores diferentes.

Podemos desarrollar un ***álgebra de operadores*** como sigue. Se dice que dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son ***iguales*** si $\hat{A}f = \hat{B}f$ para toda función f. Los operadores iguales dan el mismo resultado cuando actúan sobre una función dada. Por ejemplo, la Ecuación (3.4) muestra que

$$\hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D} \tag{3.5}$$

El operador $\hat{1}$ (multiplicación por 1) es el *operador unidad*. El operador $\hat{0}$ (multiplicación por 0) es el *operador nulo*. Habitualmente se omite el acento circunflejo para los operadores que son simplemente multiplicación por una constante. Podemos pasar operadores de un lado a otro de una ecuación (Problema 3.9); así, la Ecuación (3.5) es equivalente a $\hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} - 1 = 0$, donde se han omitido los acentos circunflejos en los operadores nulo y unidad.

Los operadores obedecen la ley asociativa de la multiplicación

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} \tag{3.6}$$

La demostración de esta ecuación se esboza en el Problema 3.8. Como ejemplo, sean $\hat{A} = d/dx$. $\hat{B} = \hat{x}$ y $\hat{C} = 3$. Utilizando la Ecuación (3.5) tenemos

$$(\hat{A}\hat{B}) = \hat{D}\hat{x} = 1 + \hat{x}\hat{D}, \qquad [(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f = (1 + \hat{x}\hat{D})3f = 3f + 3xf'$$
$$(\hat{B}\hat{C}) = 3\hat{x}, \qquad [\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f = \hat{D}(3xf) = 3f + 3xf'$$

La principal diferencia entre el álgebra de operadores y el álgebra ordinaria es que los números obedecen la ley conmutativa de la multiplicación, mientras que los operadores no necesariamente la satisfacen; así, $ab = ba$ si a y b son números, pero $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ no necesariamente son operadores iguales. Definimos el ***conmutador*** $[\hat{A}, \hat{B}]$ de los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ como el operador $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \tag{3.7*}$$

Si $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$, entonces $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ y decimos que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ ***conmutan***. Si $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, entonces $\hat{A}$ y $\hat{B}$ no conmutan. Nótese que $[\hat{A}, \hat{B}]f = \hat{A}\hat{B}f - \hat{B}\hat{A}f$. Puesto que no hay diferencia en el orden en el que apliquemos los operadores 3 y d/dx, tenemos

$$\left[\hat{3}, \frac{d}{dx}\right] = \hat{3}\frac{d}{dx} - \frac{d}{dx}\hat{3} = 0$$

De acuerdo con la Ecuación (3.5) deducimos

$$\left[\frac{d}{dx}, \hat{x}\right] = \hat{D}\hat{x} - \hat{x}\hat{D} = 1 \tag{3.8}$$

Los operadores d/dx y $\hat{x}$, pues, no conmutan.

EJEMPLO Determine $[z^3, d/dz]$.

Para obtener $[z^3, d/dz]$, aplicamos este operador sobre una función arbitraria $g(z)$. Utilizando la definición del conmutador (3.7) y las definiciones de la diferencia y del producto de dos operadores, desarrollamos

$$[z^3,\ d/dz]g = [z^3(d/dz) - (d/dz)z^3]g = z^3(d/dz)g - (d/dz)(z^3 g)$$
$$= z^3 g' - 3z^2 g - z^3 g' = -3z^2 g$$

Eliminando la función arbitraria g, obtenemos la ecuación de operadores $[z^3, d/dz] = -3z^2$.

El ***cuadrado*** de un operador se define como el producto de un operador por si mismo: $\hat{A}^2 = \hat{A}\hat{A}$. Para el operador derivada tenemos que su cuadrado es

$$\hat{D}^2 f(x) = \hat{D}(\hat{D}f) = \hat{D}f' = f''$$

$$\hat{D}^2 = d^2/dx^2$$

Otro ejemplo es el cuadrado del operador que da como resultado la conjugada compleja de una función y que es igual al operador unidad ya que al evaluar la conjugada compleja dos veces se obtiene la función original. La potencia n-ésima de un operador ($n = 1, 2, 3, \ldots$) se define como la aplicación n veces sucesivas del operador.

Los operadores que intervienen en mecánica cuántica son lineales. $\hat{A}$ es un ***operador lineal*** si y sólo si cumple las dos propiedades siguientes:

$$\hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x) \qquad \textbf{(3.9)*}$$
$$\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x) \qquad \textbf{(3.10)*}$$

donde f y g son funciones arbitrarias y c es una constante arbitraria (no necesariamente real). Como ejemplos de operadores lineales tenemos $\hat{x}^2$, d/dx y d^2/dx^2. Son operadores no lineales cos y $(\ )^2$, donde $(\ )^2$ es el operador que eleva al cuadrado la función sobre la que actúa.

EJEMPLO ¿Es lineal el operador d/dx? ¿Es lineal el operador $\sqrt{\ }$?

Tenemos

$$(d/dx)[f(x) + g(x)] = df/dx + dg/dx = (d/dx)f(x) + (d/dx)g(x)$$
$$(d/dx)[cf(x)] = c\,df(x)/dx$$

luego d/dx satisface las Ecuaciones (3.9) y (3.10) y es un operador lineal. Sin embargo,

$$\sqrt{f(x) + g(x)} \neq \sqrt{f(x)} + \sqrt{g(x)}$$

con lo que $\sqrt{\ }$ no satisface la Ecuación (3.9) y es no lineal.

La Ecuación (2.2) define la forma que tiene una ecuación diferencial lineal. Utilizando el operador diferencial $\hat{D}$ podemos reescribir esta ecuación de la forma

$$[A_n(x)\hat{D}^n + A_{n-1}(x)\hat{D}^{n-1} + \ldots + A_1(x)\hat{D} + A_0(x)]y(x) = g(x)$$

El operador que aparece entre corchetes en esta ecuación es lineal.

En las manipulaciones con operadores lineales son útiles las siguientes identidades

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} \qquad \textbf{(3.11)*}$$
$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C} \qquad \textbf{(3.12)*}$$

EJEMPLO Demuestre la ley distributiva (3.11) para operadores lineales.

Un buen modo de comenzar una demostración consiste en escribir primero el enunciado del que partimos y lo que queremos probar. En este caso partimos de que $\hat{A}$, $\hat{B}$ y $\hat{C}$ son operadores lineales, y hemos de probar que $(\hat{A}+\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C}$.

Para demostrar que el operador $(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}$ es igual al operador $\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C}$, hemos de probar que estos dos operadores dan el mismo resultado cuando se aplican a una función arbitraria f, es decir que

$$[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f = (\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C})f$$

Comenzamos con $[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f$. Esta expresión contiene el producto de los operadores $\hat{A}+\hat{B}$ y $\hat{C}$. Utilizando la definición del producto de operadores (3.3) con $\hat{A}$ reemplazado por $\hat{A}+\hat{B}$ y $\hat{B}$ por $\hat{C}$, obtenemos $[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f = (\hat{A}+\hat{B})(\hat{C}f)$. La entidad $\hat{C}f$ es una función, y utilizando la definición (3.2) de la suma $\hat{A}+\hat{B}$ de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ obtenemos $(\hat{A}+\hat{B})(\hat{C}f) = \hat{A}(\hat{C}f)+\hat{B}(\hat{C}f)$. Así

$$[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f = (\hat{A}+\hat{B})(\hat{C}f) = \hat{A}(\hat{C}f)+\hat{B}(\hat{C}f)$$

La utilización de la definición del operador producto (3.3) proporciona $\hat{A}(\hat{C}f) = \hat{A}\hat{C}f$ y $\hat{B}(\hat{C}f) = \hat{B}\hat{C}f$. Por tanto

$$[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f = \hat{A}\hat{C}f+\hat{B}\hat{C}f \tag{3.13}$$

Usando la definición de la suma de operadores (3.2), con $\hat{A}$ reemplazado por $\hat{A}\hat{C}$ y $\hat{B}$ reemplazado por $\hat{B}\hat{C}$ obtenemos $(\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C})f = \hat{A}\hat{C}f+\hat{B}\hat{C}f$, de modo que la Ecuación (3.13) queda como sigue

$$[(\hat{A}+\hat{B})\hat{C}]f = (\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C})f$$

que es lo que queríamos demostrar. Por tanto $(\hat{A}+\hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{C}$.

Nótese que no ha sido necesario usar la linealidad de los operadores $\hat{A}$, $\hat{B}$ y $\hat{C}$. La Ecuación (3.11) se cumple, pues, para cualquier operador. Sin embargo, la Ecuación (3.12) sólo se cumple si $\hat{A}$ es lineal (*véase* Problema 3.17).

EJEMPLO Determine el cuadrado del operador $d/dx+\hat{x}$.

Para obtener $(d/dx+\hat{x})^2$, aplicamos este operador sobre una función arbitraria $f(x)$. Haciendo $\hat{D} \equiv d/dx$, desarrollamos

$$\begin{aligned}(\hat{D}+\hat{x})^2 f(x) &= (\hat{D}+\hat{x})[(\hat{D}+\hat{x})f] = (\hat{D}+\hat{x})(f'+xf)\\ &= f''+f+xf'+xf'+x^2 f = (\hat{D}^2+2\hat{x}\hat{D}+\hat{x}^2+1)f(x)\\ (\hat{D}+\hat{x})^2 &= \hat{D}^2+2\hat{x}\hat{D}+\hat{x}^2+1\end{aligned}$$

Repitamos este desarrollo usando solamente operadores:

$$\begin{aligned}(\hat{D}+\hat{x})^2 &= (\hat{D}+\hat{x})(\hat{D}+\hat{x}) = \hat{D}(\hat{D}+\hat{x})+\hat{x}(\hat{D}+\hat{x})\\ &= \hat{D}^2+\hat{D}\hat{x}+\hat{x}\hat{D}+\hat{x}^2 = \hat{D}^2+\hat{x}\hat{D}+1+\hat{x}\hat{D}+\hat{x}^2\\ &= \hat{D}^2+2x\hat{D}+x^2+1\end{aligned}$$

donde se han utilizado las Ecuaciones (3.11), (3.12) y (3.5) y donde se ha omitido el acento circunflejo sobre el operador "multiplicación por x". Hasta que se adquiere suficiente experiencia en el manejo de operadores es más seguro realizar las manipulaciones dejando siempre que actúen sobre una función arbitraria f y eliminado dicha función al final.

3.2 FUNCIONES PROPIAS Y VALORES PROPIOS

Supongamos que el efecto que produce el operador $\hat{A}$ al actuar sobre una función $f(x)$ es simplemente multiplicar la función $f(x)$ por cierta constante k. Decimos entonces que $f(x)$ es una ***función propia*** de $\hat{A}$ con ***valor propio*** k. Exigimos en esta definición que la función propia $f(x)$ no sea idénticamente cero, lo que quiere decir que aunque $f(x)$ pueda anularse en algunos puntos, no lo hace en todos ellos. Tenemos

$$\hat{A}f(x) = kf(x) \qquad \textbf{(3.14)*}$$

(*Eigen* es una palabra alemana que significa *característica*. "Valor propio"es un término híbrido; se ha sugerido que "characteristicwert"sería igual de apropiado.) Como ejemplo de la Ecuación (3.14) tenemos que e^{2x} es una función propia del operador d/dx con valor propio 2:

$$(d/dx)e^{2x} = 2e^{2x}$$

Sin embargo, sen $2x$ no es una función propia de d/dx, ya que $(d/dx)(\text{sen}\, 2x) = 2\cos 2x$, que no es igual a una constante multiplicada por sen $2x$.

EJEMPLO Si $f(x)$ es una función propia del operador lineal $\hat{A}$ y c es una constante, demuestre que $cf(x)$ es una función propia de $\hat{A}$ con el mismo valor propio que $f(x)$.

Una forma fiable de hacer esta demostración consiste en seguir los siguientes pasos:

1. Escribir la información de la que se dispone y trasladar esta información a ecuaciones.
2. Escribir lo que se quiere demostrar en forma de ecuaciones.
3. (a) Manipular las ecuaciones dadas en el paso 1 para transformarlas en las ecuaciones del paso 2. (b) Alternativamente, comenzar por un término de la ecuación que queremos demostrar y usar las ecuaciones dadas en el paso 1 para manipular este término hasta que se transforme en un término de la ecuación a demostrar.

En el presente ejemplo, disponemos de tres datos: f es una función propia de $\hat{A}$, $\hat{A}$ es un operador lineal, y c es una constante. Trasladando estas afirmaciones a ecuaciones tenemos [*véanse* Ecuaciones (3.14), (3.9) y (3.10)]

$$\hat{A}f = kf \qquad (3.15)$$
$$\hat{A}(f+g) = \hat{A}f + \hat{A}g \quad \text{y} \quad \hat{A}(bf) = b\hat{A}f \qquad (3.16)$$
$$c = \text{constante}$$

donde k y b son constantes y f y g son funciones.

Queremos demostrar que cf es una función propia de $\hat{A}$ con el mismo valor propio que f, lo que, escrito en forma de ecuación, es

$$\hat{A}(cf) = k(cf)$$

Siguiendo la estrategia del paso 3(b), tomamos el términmo izquierdo de esta última ecuación $\hat{A}(cf)$ e intentamos demostrar que es igual a $k(cf)$. Utilizando la segunda condición de linealidad (3.16) tenemos que $\hat{A}(cf) = c\hat{A}f$, y usando la ecuación de valores propios (3.15) nos queda $c\hat{A}f = ckf$. Por tanto

$$\hat{A}(cf) = c\hat{A}f = ckf = k(cf)$$

lo que completa la demostración.

EJEMPLO (a) Obtenga las funciones y los valores propios del operador d/dx. (b) Determine los valores propios de este operador imponiendo la condición límite de que las funciones propias permanezcan finitas cuando $x \to \pm\infty$.

(a) A partir de la Ecuación (3.14) con $\hat{A} = d/dx$ obtenemos

$$df(x)/dx = kf(x) \tag{3.17}$$
$$df/f = k\,dx$$

e integrando nos queda

$$\ln f = kx + \text{constante}$$
$$f = e^{\text{constante}}e^{kx}$$
$$f = ce^{kx} \tag{3.18}$$

Las funciones propias de d/dx vienen dadas por la Ecuación (3.18). Los valores propios vienen dados por la constante k, que puede ser cualquier número ya que para todos ellos se satisface la Ecuación (3.17). Las funciones propias contienen una constante multiplicativa c. Esto es cierto solamente para las funciones propias de los operadores lineales, como se ha demostrado en el ejemplo anterior. Para cada valor de k en la Ecuación (3.18) tenemos una función propia diferente. Sin embargo, las funciones propias con el mismo valor de k pero diferentes valores de c, no son independientes entre sí.

(b) Puesto que la constante k puede ser compleja, la escribimos de la forma $k = a + ib$, donde a y b son números reales . Tenemos entonces $f(x) = ce^{ax}e^{ibx}$. El factor e^{ax} tiende a infinito cuando x tiende a infinito, si a es positiva, y tiende a infinito cuando x tiende a menos infinito, si a es negativa. Por tanto las condiciones límite exigen que $a = 0$ y los valores propios son $k = ib$.

3.3 OPERADORES Y MECÁNICA CUÁNTICA

Examinemos ahora la relación que existe entre los operadores y la mecánica cuántica. Comparando la Ecuación (3.1) con la (3.14) vemos que la ecuación de Schrödinger es un problema de valores propios. Los valores de la energía E son los valores propios, las funciones de onda ψ son las funciones propias y el operador para el que tenemos que obtener las funciones propias y los valores propios es $(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + V(x)$. Este es el denominado ***operador Hamiltoniano*** del sistema.

Sir William Rowan Hamilton (1805-1865) desarrollo una forma alternativa de las ecuaciones del movimiento de Newton, basada en la formulación de una función H denominada función hamiltoniana del sistema. Para un sistema cuya energía potencial es una función únicamente de las coordenadas, la energía total permanece constante con el tiempo, es decir E se conserva. Nos restringiremos a tales sistemas conservativos. Para estos sistemas, la ***función hamiltoniana*** mecanoclásica es simplemente la energía total del sistema expresada en términos de coordenadas y de momentos conjugados. Para las coordenadas cartesianas, x, y y z, los ***momentos conjugados*** son las componentes del momento lineal en las direcciones x, y y z: p_x, p_y y p_z:

$$p_x \equiv mv_x, \qquad p_y \equiv mv_y, \qquad p_z \equiv mv_z \tag{3.19*}$$

donde v_x, v_y y v_z son las componentes de la velocidad de la partícula en las direcciones x, y y z.

Veamos como determinamos la función hamiltoniana mecanoclásica para una partícula de masa m que se mueve en una dimensión y que está sujeta a una energía potencial $V(x)$. La función hamiltoniana es igual a la energía, que viene dada por la suma de las energías cinética y potencial. La forma familiar de la energía cinética, $\frac{1}{2}mv_x^2$, no nos vale, ya que debemos expresar la función hamiltoniana en términos de coordenadas y momentos, no de velocidades. Puesto que $v_x = p_x/m$, hemos de expresar la energía cinética de la forma $p_x^2/2m$. La función hamiltoniana es

$$H - \frac{p_x^2}{2m} + V \tag{3.20}$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.1) pone de manifiesto que a la función hamiltoniana dada por la Ecuación (3.20) le corresponde el operador mecanocuántico

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

cuyos valores propios son los valores posibles de la energía del sistema. Esta correspondencia entre magnitudes físicas en mecánica clásica y los operadores en mecánica cuántica es general. Es un postulado fundamental de la mecánica cuántica que *a cada propiedad física* (por ejemplo, la energía, la coordenada x, el momento) *le corresponde un operador mecanocuántico.* Se postula, además, que el operador correspondiente a la propiedad B se obtiene escribiendo la expresión mecanoclásica de B como una función de las coordenadas cartesianas y de los correspondientes momentos, y realizando a continuación las siguientes sustituciones: cada coordenada cartesiana q se reemplaza por el operador multiplicación por dicha coordenada:

$$\hat{q} = q\,\cdot$$

Cada componente cartesiana del momento lineal p_q se reemplaza por el operador

$$\hat{p}_q = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y $\partial/\partial q$ es el operador para la derivada parcial con respecto a la coordenada q. Nótese que $1/i = i/i^2 = i/(-1) = -i$.

Veamos algunos ejemplos. El operador correspondiente a la coordenada x es la multiplicación por x:

$$\hat{x} = x\,\cdot \qquad \textbf{(3.21)*}$$

De igual forma,

$$\hat{y} = y\,\cdot \quad \text{y} \quad \hat{z} = z\,\cdot \qquad \textbf{(3.22)*}$$

Los operadores para las componentes del momento lineal son

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} \qquad \textbf{(3.23)*}$$

El operador correspondiente a p_x^2 es

$$\hat{p}_x^2 = \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} \qquad (3.24)$$

con expresiones similares para $\hat{p}_y^2$ y $\hat{p}_z^2$.

Consideremos ahora los operadores energía cinética y potencial en una dimensión. Supongamos que tenemos un sistema cuya función energía potencial es $V(x) = ax^2$, donde a es una constante. Reemplazando x por $x\cdot$, vemos que el operador energía potencial es simplemente la multiplicación por ax^2:

$$\hat{V}(x) = ax^2\,\cdot$$

En general, para cualquier función energía potencial tenemos

$$\hat{V}(x) = V(x)\,\cdot \qquad \textbf{(3.25)*}$$

La expresión mecanoclásica para la energía cinética T en la Ecuación (3.20) es

$$T = p_x^2/2m \qquad \textbf{(3.26)*}$$

Reemplazando p_x por el correspondiente operador (3.23) obtenemos

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \qquad (3.27)$$

donde hemos usado la Ecuación (3.24) y donde la derivada parcial se convierte en derivada total en una dimensión. La hamiltoniana mecanoclásica (3.20) es

$$H = T + V = p_x^2/2m + V(x) \qquad (3.28)$$

y el correspondiente operador Hamiltoniano mecanocuántico (o energía) queda como sigue

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \qquad \textbf{(3.29)*}$$

y coincide con el operador que aparece en la ecuación de Schrödinger (3.1). Nótese que todos estos operadores son lineales.

¿Cómo están relacionados los operadores mecanocuánticos con las propiedades correspondientes del sistema? Cada uno de estos operadores tiene su propio conjunto de funciones propias y valores propios. Sea $\hat{B}$ el operador mecanocuántico correspondiente a la propiedad física B, y llamemos f_i y b_i a las funciones propias y a los valores propios de $\hat{B}$, de modo que [Ecuación (3.14)]

$$\hat{B}f_i = b_i f_i, \quad i = 1, 2, 3, ... \qquad (3.30)$$

El operador $\hat{B}$ tiene un número dado de funciones propias y valores propios, y el subíndice i se utiliza para denotarlos. $\hat{B}$ es generalmente un operador diferencial y la Ecuación (3.30) es, por tanto, una ecuación diferencial cuyas soluciones son las funciones y los valores propios. La mecánica cuántica postula que (con independencia de cual sea la función de estado del sistema) *una medida de la propiedad B debe dar uno de los valores propios b_i del operador $\hat{B}$.* Por ejemplo, los únicos valores que pueden obtenerse para la energía del sistema son los valores propios del operador energía (Hamiltoniano) $\hat{H}$. Llamando ψ_i a las funciones propias de $\hat{H}$, tenemos como ecuación de valores propios (3.30):

$$\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i \qquad \textbf{(3.31)*}$$

Haciendo uso del operador Hamiltoniano (3.29) en la Ecuación (3.31) obtenemos, para un sistema de una partícula en una dimensión

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi_i = E_i\psi_i \qquad (3.32)$$

que es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.31). Vemos así que los postulados sobre los operadores son consistentes con el trabajo desarrollado anteriormente. Más adelante justificaremos la elección de (3.23) como operador momento demostrando que, en el límite de transición a la mecánica clásica, esta elección proporciona el resultado $p_x = m(dx/dt)$, como debe ser. (*Véase* Problema 7.56).

En el Capítulo 1 postulamos que el estado de un sistema mecanocuántico se especifica mediante una función de estado $\Psi(x, t)$ que contiene toda la información que podemos conocer sobre el sistema. ¿Cómo proporciona Ψ información sobre la propiedad B? Postulamos que *si Ψ es una función propia de $\hat{B}$ con valor propio b_k, entonces una medida de B da con toda seguridad el valor*

b_k. Consideremos, por ejemplo, la energía. Las funciones propias del operador energía son las soluciones $\psi(x)$ de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (3.32). Supongamos que el sistema está en un estado estacionario descrito por la función de estado [Ecuación (1.20)]

$$\Psi(x,\, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(x) \tag{3.33}$$

¿Es $\Psi(x, t)$ una función propia del operador energía $\hat{H}$? Tenemos

$$\hat{H}\Psi(x,\, t) = \hat{H}e^{-iEt/\hbar}\psi(x)$$

$\hat{H}$ no contiene derivadas con respecto al tiempo y, por tanto, no afecta al factor exponencial $e^{-iEt/\hbar}$. Tenemos

$$\hat{H}\Psi(x,\, t) = e^{-iEt/\hbar}\hat{H}\psi(x) = Ee^{-iEt/\hbar}\psi(x) = E\Psi(x,\, t)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.34}$$

donde se ha usado la Ecuación (3.31). Así pues, para un estado estacionario, $\Psi(x, t)$ es una función propia de $\hat{H}$ y podemos estar completamente seguros de que obtendremos el valor E cuando midamos la energía.

Como ejemplo de otra propiedad, consideremos el momento. Las funciones propias g del operador $\hat{p}_x$ se determinan resolviendo

$$\hat{p}_x g = kg$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{dg}{dx} = kg \tag{3.35}$$

Obtenemos (Problema 3.25)

$$g = Ae^{ikx/\hbar} \tag{3.36}$$

donde A es una constante arbitraria. Para que g se mantenga finita para valores grandes de $|x|$, los valores propios k deben ser reales. Así, los valores propios de $\hat{p}_x$ son todos los números reales

$$-\infty < k < \infty \tag{3.37}$$

lo cual es razonable pues cualquier medida de p_x debe dar uno de los valores propios (3.37) de p_x. Cada valor de k en la Ecuación (3.36) proporciona una función propia g diferente. Puede parecer sorprendente que el operador de la magnitud física momento incluya la unidad imaginaria i. En realidad, la presencia de i en $\hat{p}_x$ asegura que los valores propios k sean reales; recordemos que los valores propios de d/dx son imaginarios (Sección 3.2).

Comparando las funciones de onda de la partícula libre (2.30) con las funciones propias (3.36) de $\hat{p}_x$ extraemos la siguiente interpretación física: el primer término de (2.30) corresponde al momento positivo y representa el movimiento en la dirección $+x$, mientras que el segundo término de la Ecuación (2.30) corresponde al momento negativo y representa el movimiento en la dirección $-x$.

Consideremos ahora el momento de una partícula en una caja. La función de estado para la partícula en un estado estacionario es [Ecuaciones (3.33), (2.20) y (2.23)]

$$\Psi(x,\, t) = e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \tag{3.38}$$

donde $E = n^2h^2/8ml^2$. ¿Tiene la partícula un valor definido de p_x? Es decir, ¿es $\Psi(x, t)$ una función propia de $\hat{p}_x$? Observando las funciones propias (3.36) de $\hat{p}_x$, vemos que no hay ningún

valor numérico de la constante real k que transforme la función exponencial de la Ecuación (3.36) en una función seno, como la de la Ecuación (3.38). Por tanto, Ψ no es una función propia de $\hat{p}_x$. Podemos comprobarlo directamente escribiendo

$$\hat{p}_x\Psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = \frac{n\pi\hbar}{il}e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

Puesto que $\hat{p}_x\Psi \neq$ constante$\cdot\Psi$, la función de estado Ψ no es función propia de $\hat{p}_x$.

Nótese que la función de estado del sistema Ψ no tiene porque ser una función propia f_i del operador $\hat{B}$ (Ecuación (3.30)) correspondiente a la propiedad física B. Por ejemplo, las funciones de onda estacionarias de la partícula en la caja no son funciones propias de $\hat{p}_x$. Incluso en este caso debemos seguir obteniendo uno de los valores propios (3.37) de $\hat{p}_x$ cuando midamos p_x en un estado estacionario de la partícula en la caja.

¿Son las funciones de onda estacionarias de la partícula en la caja funciones propias de $\hat{p}_x^2$? Tenemos [Ecuación (3.24)]

$$\hat{p}_x^2\Psi = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{l^2}e^{-iEt/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right)$$

$$\hat{p}_x^2\Psi = \frac{n^2h^2}{4l^2}\Psi \tag{3.39}$$

Por tanto, una medida de p_x^2 siempre dará como resultado $n^2h^2/4l^2$ cuando la partícula esté en un estado estacionario con número cuántico n. Esto no debe sorprendernos, ya que la función de energía potencial en el interior de la caja es cero y el operador Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T} = \hat{p}_x^2/2m$$

Tenemos entonces [Ecuación (3.34)]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi = \frac{\hat{p}_x^2}{2m}\Psi$$

$$\hat{p}_x^2\Psi = 2mE\Psi = 2m\frac{n^2h^2}{8ml^2}\Psi = \frac{n^2h^2}{4l^2}\Psi \tag{3.40}$$

que concuerda con la Ecuación (3.39). El único valor posible de p_x^2 es

$$p_x^2 = n^2h^2/4l^2 \tag{3.41}$$

La Ecuación (3.41) sugiere que una medida de p_x daría necesariamente uno de los dos valores $\pm\frac{1}{2}nh/l$, correspondientes a la partícula moviéndose hacia la derecha o hacia la izquierda de la caja. Esta plausible sugerencia no es exacta. Un análisis realizado usando los métodos que se exponen en le Capítulo 7 demuestra que hay una probabilidad muy elevada de que el valor medido esté muy próximo a uno de los dos valores $\pm\frac{1}{2}nh/l$, pero que puede obtenerse cualquier valor consistente con la Ecuación (3.37) cuando se mide p_x para la partícula en una caja; *véase* Problema 7.37.

Hemos postulado que una medida de la propiedad B debe dar como resultado uno de los valores propios del operador $\hat{B}$. Si la función de estado Ψ resulta ser una función propia de $\hat{B}$ con valor propio b, es seguro que obtendremos b cuando midamos B. Supongamos, sin embargo, que Ψ no es una función propia de $\hat{B}$. ¿Qué ocurre entonces? Seguimos afirmando que *obtendremos uno de los valores propios de $\hat{B}$ cuando midamos B, pero no podemos predecir con certeza cuál de ellos será.* En el Capítulo 7 veremos que lo que si se puede predecir es la probabilidad de obtener cada uno de los diferentes valores propios de $\hat{B}$.

EJEMPLO Se mide la energía de una partícula de masa m en una caja unidimensional de longitud l. ¿Cuáles son los posibles valores que podemos obtener en la medida, si en el momento de realizarla la función de estado de la partícula es (a) $\Psi = (30/l^5)^{1/2}x(l-x)$ para $0 \le x \le l$ y (b) $\Psi = (2/l)^{1/2}\text{sen}(3\pi x/l)$ para $0 \le x \le l$?

(a) Los resultados posibles de una medida de la propiedad E son los valores propios del operador energía (Hamiltoniano) $\hat{H}$ del sistema. Por tanto, el valor medido debe ser uno de los números $n^2h^2/8ml^2$, donde $n = 1, 2, 3, \ldots$. Puesto que Ψ no es una de las funciones propias $(2/l)^{1/2}\text{sen}(n\pi x/l)$ de $\hat{H}$ [Ecuación (2.23)], no podemos predecir cuál de estos valores obtendremos para este estado no estacionario. (b) Puesto que Ψ es la función propia de $\hat{H}$ con valor propio $3^2h^2/8ml^2$ [Ecuación (2.20)], la medida debe dar el valor $9h^2/8ml^2$.

3.4 LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER TRIDIMENSIONAL PARA UN SISTEMA DE VARIAS PARTÍCULAS

Hasta ahora nos hemos limitado a sistemas de una partícula en una dimensión. El formalismo de operadores desarrollado en la sección anterior nos permite extender la teoría a sistemas de varias partículas en tres dimensiones. Se postula que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que establece la variación temporal de la función de estado, tiene la forma dada por la Ecuación (1.13):

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \qquad \textbf{(3.42)*}$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para las funciones propias y los valores propios de la energía es

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \textbf{(3.43)*}$$

y se obtiene a partir de la Ecuación (3.42) suponiendo que la función de energía potencial es independiente del tiempo y aplicando el método de separación de variables utilizado para derivar la Ecuación (1.19) a partir de la (1.13).

Para un sistema tridimensional de una sola partícula, la hamiltoniana mecanoclásica es

$$H = T + V = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_x^2\right) + V(x, y, z) \qquad (3.44)$$

Introduciendo los operadores mecanocuánticos [Ecuación (3.24)] obtenemos para el operador Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z) \qquad (3.45)$$

El operador entre paréntesis en esta expresión se denomina ***operador Laplaciana*** ∇^2 (léase "nabla cuadrado"):

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \qquad \textbf{(3.46)*}$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula en tres dimensiones es entonces

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \qquad (3.47)$$

Consideremos ahora un sistema tridimensional de n partículas. Sea la partícula i la que tiene masa m_i y coordenadas (x_i, y_i, z_i), donde $i = 1, 2, 3, \ldots, n$. La energía cinética es la suma de las energías cinéticas de las partículas individuales:

$$T = \frac{1}{2m_1}\left(p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2\right) + \frac{1}{2m_2}\left(p_{x_2}^2 + p_{y_2}^2 + p_{z_2}^2\right) + \ldots + \frac{1}{2m_n}\left(p_{x_n}^2 + p_{y_n}^2 + p_{z_n}^2\right)$$

donde p_{x_i} es la componente x del momento lineal de la partícula i. El operador energía cinética es

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \ldots - \frac{\hbar^2}{2m_n}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2}\right)$$

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 \qquad \textbf{(3.48)*}$$

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \qquad \textbf{(3.49)*}$$

Normalmente nos limitaremos a los casos en los que la energía potencial depende sólo de las $3n$ coordenadas:

$$V = V(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n)$$

El operador Hamiltoniano para un sistema de n partículas en tres dimensiones es entonces

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + V(x_1, \ldots, z_n) \qquad \textbf{(3.50)*}$$

y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es

$$\left[-\sum_{i=1}^{n} \frac{\hbar^2}{2m_i}\nabla_i^2 + V(x_1, \ldots, z_n)\right]\psi = E\psi \qquad (3.51)$$

donde la función de onda independiente del tiempo es una función de las $3n$ coordenadas de las n partículas:

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) \qquad (3.52)$$

La ecuación de Schrödinger (3.51) es una ecuación diferencial lineal en derivadas parciales.

Como ejemplo consideremos un sistema de dos partículas que interactúan de forma que la energía potencial es inversamente proporcional a la distancia entre ellas, siendo c la correspondiente constante de proporcionalidad. La ecuación de Schrödinger (3.51) queda entonces

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2m_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}\right) + \frac{c}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}}\right]\psi = E\psi \qquad (3.53)$$

$$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

Pese al formidable aspecto que presenta esta ecuación, la resolveremos en el Capítulo 6.

Para un sistema de una partícula en una dimensión, el postulado de Born [Ecuación (1.15)] establece que $|\Psi(x', t)|^2 dx$ es la probabilidad de encontrar a la partícula entre x' y $x' + dx$ al tiempo

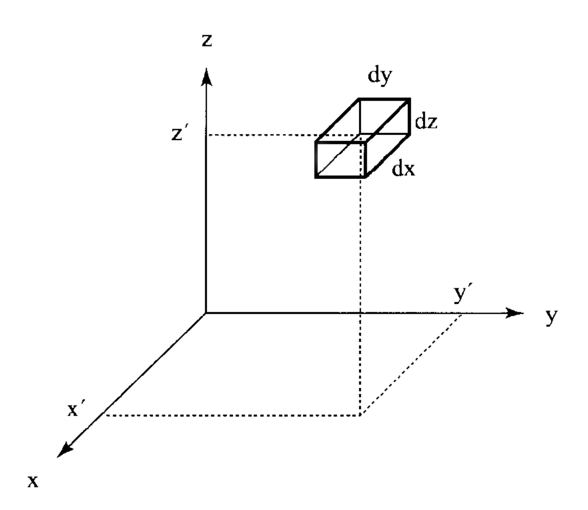


FIGURA 3.1 Caja infinitesimal centrada en x′, y′, z′.

t, siendo x' un valor particular de x. Generalizamos este postulado como sigue: *para un sistema de una partícula en tres dimensiones, la cantidad*

$$|\Psi(x',\, y',\, z',\, t)|^2\, dx\, dy\, dz \tag{3.54)*$$

es la probabilidad de encontrar a la partícula en la región infinitesimal del espacio en la que la coordenada x está comprendida entre x' y $x'+dx$, la coordenada y entre y' e $y'+dy$ y la coordenada z entre z' y $z'+dz$ (Figura 3.1). Puesto que la probabilidad total de encontrar a la partícula es 1, la condición de normalización es

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,\, y,\, z,\, t)|^2\, dx\, dy\, dz = 1 \tag{3.55}$$

Para un sistema de n partículas en tres dimensiones, postulamos que

$$|\Psi(x_1', y_1', z_1', x_2', y_2', z_2', ..., x_n', y_n', z_n', t)|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_n dy_n dz_n \tag{3.56)*$$

es la probabilidad de encontrar simultáneamente al tiempo t a la partícula 1 en la caja rectangular infinitesimal situada en (x_1', y_1', z_1') de aristas dx_1, dy_1, dz_1, a la partícula 2 en la caja rectangular infinitesimal situada en (x_2', y_2', z_2') de aristas $dx_2, dy_2, dz_2, \ldots$ y a la partícula n en la caja rectangular infinitesimal situada en (x_n', y_n', z_n') de aristas dx_n, dy_n, dz_n. La probabilidad total de encontrar a todas las partículas es 1 y la condición de normalización es

$$\int_{\infty}^{\infty}\int_{\infty}^{\infty}\int_{\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx_1\, dy_1\, dx_1 \cdots dx_n\, dy_n\, dz_n = 1 \tag{3.57}$$

Es habitual en mecánica cuántica denotar la integración sobre el rango completo de todas las coordenadas del sistema mediante $\int d\tau$. Una forma más abreviada de escribir las Ecuaciones (3.55) o (3.57) es

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \tag{3.58)*$$

Se sobrentiende que esta integral es definida, aunque parezca indefinida, y que las variables de integración y sus rangos se extraen del contexto en el que aparecen las integrales.

Para un estado estacionario tenemos que $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ y

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \tag{3.59*}$$

3.5 LA PARTÍCULA EN UNA CAJA TRIDIMENSIONAL

Por el momento, nos limitaremos a problemas de una sola partícula. En esta sección vamos a considerar la versión tridimensional del problema de la partícula en la caja resuelto en la Sección 2.2.

Una caja tridimensional puede tener muchas formas. La caja que vamos a estudiar es un paralelepípedo rectangular con aristas de longitud a, b y c. Escogemos el sistema de coordenadas de manera que uno de los vértices de la caja esté situado en el origen y que la caja se encuentre en el primer octante del espacio (Figura 3.2). La energía potencial dentro de la caja es cero y fuera de ella es infinito:

$$V(x,y,z) = 0 \quad \text{en la región} \begin{cases} 0 < x < a \\ 0 < y < b \\ 0 < z < c \end{cases} \tag{3.60}$$

$$V = \infty \quad \text{en el resto}$$

Puesto que la probabilidad de que la partícula tenga energía infinita es cero, la función de onda debe valer cero fuera de la caja. Dentro de la caja el operador energía potencial es cero y la ecuación de Schrödinger (3.47) viene dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi \tag{3.61}$$

Para resolver esta ecuación supongamos que la solución pueda escribirse como el producto de tres funciones f, g, h dependientes, respectivamente, de las coordenadas x, y y z:

$$\psi(x,\, y,\, z) = f(x)g(y)h(z) \tag{3.62}$$

Podría parecer que este supuesto descarta soluciones que no tengan la forma (3.62). Sin embargo, puede demostrarse que si podemos encontrar soluciones del tipo (3.62) que satisfagan las condiciones límite, entonces no hay otras soluciones que las satisfagan. (Para la demostración, *véase* G.F.D.

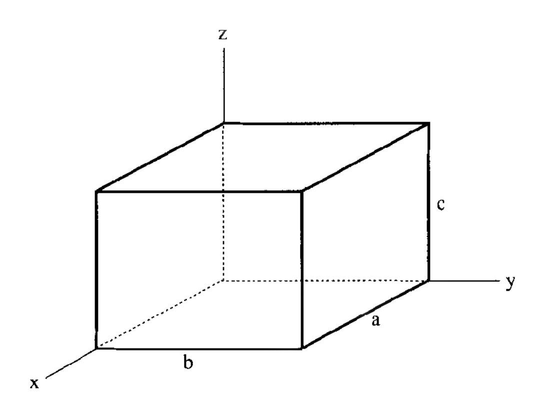


FIGURA 3.2 En el interior de la caja, V=0.

Duff y D. Naylor, *Differential Equations of Applied Mathematics*, Wiley, 1966, pp. 257-258.) El método que estamos usando para resolver la Ecuación (3.62) se denomina método de ***separación de variables***.

A partir de la Ecuación (3.62) obtenemos

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = f''(x)g(y)h(z), \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} = f(x)g''(y)h(z), \quad \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = f(x)g(y)h''(z) \tag{3.63}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (3.62) y (3.63) en la (3.61) nos queda

$$-(\hbar^2/2m)f''gh - (\hbar^2/2m)fg''h - (\hbar^2/2m)fgh'' - Efgh = 0 \tag{3.64}$$

y dividiendo esta ecuación por fgh obtenemos

$$-\frac{\hbar^2 f''}{2mf} - \frac{\hbar^2 g''}{2mg} - \frac{\hbar^2 h''}{2mh} - E = 0 \tag{3.65}$$

$$-\frac{\hbar^2 f''(x)}{2mf(x)} = \frac{\hbar^2 g''(y)}{2mg(y)} + \frac{\hbar^2 h''(z)}{2mh(z)} + E \tag{3.66}$$

Llamemos E_x al miembro izquierdo de la Ecuación (3.66):

$$E_x \equiv -\hbar^2 f''(x)/2mf(x) \tag{3.67}$$

La definición (3.67) muestra que E_x es independiente de y y z. Por otro lado, la Ecuación (3.66) muestra que E_x es igual a $\hbar^2 g''(y)/2mg(y) + \hbar^2 h''(z)/2mh(z) + E$ y, por tanto, E_x debe ser independiente de x. Si E_x es independiente de x, y y z, entonces debe ser una constante.

De un modo similar podemos definir E_y y E_z como

$$E_y \equiv -\hbar^2 g''(y)/2mg(y), \quad E_z \equiv -\hbar^2 h''(z)/2mh(z) \tag{3.68}$$

Puesto que las variables x, y y z aparecen de forma simétrica en la Ecuación (3.65), el mismo razonamiento que demuestra que E_x es una constante sirve para demostrar que E_y y E_z son también constantes. Sustituyendo las definiciones (3.67) y (3.68) en la Ecuación (3.65) obtenemos

$$E_x + E_y + E_z = E \tag{3.69}$$

Las Ecuaciones (3.67) y (3.68) se reescriben de la forma

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E_x f(x) = 0 \tag{3.70}$$

$$\frac{d^2 g(y)}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E_y g(y) = 0, \quad \frac{d^2 h(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E_z h(z) = 0 \tag{3.71}$$

Hemos convertido la ecuación diferencial lineal en derivadas parciales de tres variables en tres ecuaciones diferenciales ordinarias. ¿Cuáles son las condiciones límite para la Ecuación (3.70)? Puesto que la función de onda se anula fuera de la caja, la continuidad de ψ requiere que se anule en las paredes de la misma. Concretamente, ψ debe valer cero en la pared de la caja situada en el plano yz, donde $x = 0$, y debe anularse también en la pared de la caja paralela a la anterior, donde $x = a$. Por lo tanto, $f(0) = 0$ y $f(a) = 0$.

Comparemos ahora la Ecuación (3.70) con la Ecuación (2.10) de la Sección 2.2, en la que hemos tratado el problema de la partícula en una caja unidimensional. Las ecuaciones tienen la misma forma, siendo E_x en (3.70) la equivalente a E en (2.10). ¿Son iguales las condiciones límite? Sí, salvo que ahora tenemos $x = a$ en lugar de $x = l$ como segundo punto en el que la variable

independiente se anula. Así pues, podemos aprovechar el trabajo realizado en la Sección 2.2 para escribir como solución [*véanse* las Ecuaciones (2.23) y (2.20)]

$$f(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)$$

$$E_x = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}, \quad n_x = 1, 2, 3...$$

Aplicando el mismo razonamiento a las ecuaciones en y y en z obtenemos

$$g(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right), \quad h(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2}, \quad n_y = 1, 2, 3... \quad \text{y} \quad E_z = \frac{n_z^2 h^2}{8mc^2}, \quad n_z = 1, 2, 3...$$

A partir de la Ecuación (3.69). la energía es

$$E - \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right) \tag{3.72}$$

y usando la Ecuación (3.62), la función de onda dentro de la caja viene dada por

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \tag{3.73}$$

La función de onda depende de tres números cuánticos, n_x, n_y y n_z, lo que podemos atribuir a la naturaleza tridimensional del problema. Los tres números cuánticos varían independientemente unos de otros.

Puesto que los factores dependientes de x, y y z en la función de onda están normalizados por separado, la función de onda está normalizada:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{\infty}^{\infty} |\psi|^2 \, dx \, dy \, dz = \int_0^a |f(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz - 1$$

donde hemos usado (Problema 3.33)

$$\iiint F(x)G(y)H(z) \, dx \, dy \, dz = \int F(x)dx \int G(y)dy \int H(z)dz \tag{3.74*}$$

Nótese que las dimensiones de $\psi(x, y, z)$ en la Ecuación (3.73) son de longitud $^{3/2}$. Para un sistema de una partícula en tres dimensiones, $|\psi|^2 dxdydz$ es una probabilidad, y las probabilidades son adimensionales. Puesto que las dimensiones de $dxdydz$ son de longitud^3, $\psi(x, y, z)$ debe tener dimensiones de longitud$^{-3/2}$ para que $|\psi|^2 dxdydz$ sea adimensional.

Supongamos que $a = b = c$. Tenemos entonces un cubo y los niveles de energía vienen dados por

$$E = (h^2/8ma^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{3.75}$$

Tabulemos algunas de las energías permitidas para la partícula confinada en un cubo de paredes infinitas:

$n_x n_y n_z$	111	211	121	112	122	212	221	113	131	311	222
$E(8ma^2/h^2)$	3	6	6	6	9	9	9	11	11	11	12

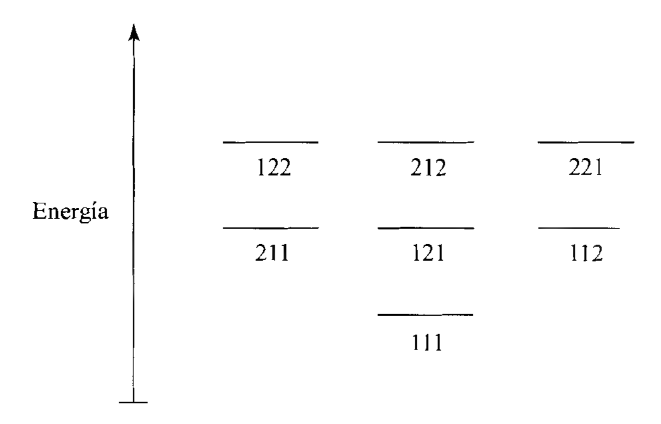


FIGURA 3.3 Niveles de menor energía de la partícula en una caja cúbica.

Obsérvese que hay estados con diferentes números cuánticos que tienen la misma energía (Figura 3.3). Por ejemplo, los estados ψ_{211}, ψ_{121} y ψ_{112} (donde los subíndices indican los números cuánticos) tienen todos la misma energía. Sin embargo, la Ecuación (3.73) muestra que estos tres conjuntos de números cuánticos dan diferentes funciones independientes y, por tanto, representan estados distintos del sistema. Cuando dos o más funciones de onda independientes representan a estados con el mismo valor propio de la energía, se dice que el valor propio está ***degenerado***. El ***grado de degeneración*** (o, simplemente, la ***degeneración***) de un nivel de energía es el número de estados que tienen la misma energía. Así, el segundo nivel de energía más bajo de la partícula en un cubo está triplemente degenerado. La degeneración ha aparecido al hacer iguales las aristas de la caja, lo que confirma el hecho general de que la degeneración está relacionada con la simetría del sistema. Nótese que las funciones de onda ψ_{211}, ψ_{121} y ψ_{112} pueden transformarse entre sí mediante rotaciones de la caja cúbica. Normalmente, no hay degeneración en los niveles de energía enlazantes de problemas unidimensionales.

En la evaluación mecanoestadística de la función de partición molecular de un gas ideal, los niveles de energía traslacionales de cada molécula se representan como niveles de energía de una partícula en una caja rectangular tridimensional; *véase* Levine, *Physical Chemistry*, Secciones 22.6 y 22.7[1].

3.6 DEGENERACIÓN

Demostraremos ahora un importante teorema sobre las funciones de onda de un nivel de energía n veces degenerado. Tenemos n funciones de onda independientes $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$, cada una de ellas con la misma energía y sea w la energía del nivel degenerado:

$$\hat{H}\psi_1 = w\psi_1, \quad \hat{H}\psi_2 = w\psi_2, \quad \cdots, \quad \hat{H}\psi_n = w\psi_n \tag{3.76}$$

Queremos demostrar que cualquier combinación lineal

$$\phi \equiv c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n \tag{3.77}$$

de las n funciones de onda del nivel degenerado es una función propia del Hamiltoniano con valor propio w. [Una ***combinación lineal*** de las funciones $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_n$ se define como una función de la forma (3.77), donde los coeficientes c son constantes.] Debemos probar que $\hat{H}\phi = w\phi$ o

[1] Existe la versión en español, *Fisicoquímica*, McGraw-Hill, 1996 (Nota del traductor)

$$\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) = w(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) \tag{3.78}$$

Puesto que $\hat{H}$ es un operador lineal, podemos aplicar la Ecuación (3.9) $n - 1$ veces por el lado izquierdo de la Ecuación (3.78) para obtener

$$\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) = \hat{H}(c_1\psi_1) + \hat{H}(c_2\psi_2) + \cdots + \hat{H}(c_n\psi_n)$$

Usando las Ecuaciones (3.10) y (3.76) nos queda

$$\begin{aligned}\hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) &= c_1\hat{H}\psi_1 + c_2\hat{H}\psi_2 + \cdots + c_n\hat{H}\psi_n \\ &= c_1w\psi_1 + c_2w\psi_2 + \cdots + c_nw\psi_n \\ \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n) &= w(c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n)\end{aligned}$$

lo que completa la demostración.

Como ejemplo, las funciones de onda estacionarias de la partícula en una caja cúbica ψ_{211}, ψ_{121} y ψ_{112} son degeneradas, y la combinación lineal $c_1\psi_{211} + c_2\psi_{121} + c_3\psi_{112}$ es una función propia del operador Hamiltoniano de la partícula en la caja cúbica con valor propio $6h^2/8ma^2$, el mismo que tienen cada una de las funciones ψ_{211}, ψ_{121} y ψ_{112}.

Nótese que la combinación lineal $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ no es función propia de $\hat{H}$ si ψ_1 y ψ_2 corresponden a diferentes valores propios de la energía ($\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$ y $\hat{H}\psi_2 = E_2\psi_2$ con $E_1 \neq E_2$).

Puesto que cualquier combinación lineal de las funciones de onda de un nivel de energía degenerado es una función propia de $\hat{H}$ con el mismo valor propio, podemos construir un número infinito de funciones de onda diferentes para cualquier nivel de energía degenerado. En realidad, solamente estamos interesados en las funciones propias que son linealmente independientes. Se dice que las n funciones $f_1, \ldots, f_n$ son ***linealmente independientes*** si la ecuación $c_1f_1 + \cdots + c_nf_n = 0$ sólo se satisface cuando todas las constantes $c_1, \ldots, c_n$ son iguales a cero. Esto significa que ningún miembro del conjunto de funciones puede expresarse como una combinación lineal de los restantes miembros. Por ejemplo, las funciones $f_1 = 3x$, $f_2 = 5x^2 - x$ y $f_3 = x^2$ no son linealmente independientes, ya que $f_2 = 5f_3 - \frac{1}{3}f_1$. Las funciones $g_1 = 1$, $g_2 = x$ y $g_3 = x^2$ son linealmente independientes, ya que ninguna de ellas puede escribirse como combinación lineal de las otras dos.

El ***grado de degeneración*** de un nivel de energía es igual al número de funciones de onda linealmente independientes correspondientes a ese valor de energía. Las funciones de onda de la partícula libre unidimensional (2.30) son combinaciones lineales de dos funciones linealmente independientes, que tienen el mismo valor propio de energía E, de modo que cada valor propio de energía (salvo $E = 0$) está doblemente degenerado (el grado de degeneración es dos).

3.7 VALORES MEDIOS

En la Sección 3.3 se señaló que cuando la función de estado Ψ no es función propia del operador $\hat{B}$, la medida de B da uno de entre un número de valores posibles (los valores propios de $\hat{B}$). Consideremos ahora el valor medio de la propiedad B para un sistema cuyo estado es Ψ.

Para determinar el valor medio de B experimentalmente tomamos un gran número de sistemas idénticos no interactuantes, cada uno de ellos en el mismo estado Ψ y realizamos una medida de B en cada uno de estos sistemas. El ***valor medio*** de B, simbolizado $\langle B\rangle$, se define como la media aritmética de los valores observados b_1, $b_2, \ldots, b_N$:

$$\langle B\rangle = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} b_j \tag{3.79}$$

donde el número de sistemas, N, es extremadamente grande.

En lugar de sumar sobre los valores observados de B, podemos sumar sobre todos los posibles valores de B, multiplicando cada valor por el número de veces que se observa. Tenemos entonces la expresión equivalente

$$\langle B \rangle = \frac{1}{N} \sum_b n_b b \tag{3.80}$$

donde n_b es el número de veces que se observa el valor b. Un ejemplo lo aclarará. Supongamos una clase de nueve estudiantes que hacen un examen de nueve preguntas y que obtienen las notas: 0, 20, 20, 60, 60, 80, 80, 80, 100. Calculando la nota media con Ecuación (3.79) obtenemos

$$\frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} b_j = \frac{0 + 20 + 20 + 60 + 60 + 80 + 80 + 80 + 100}{9} = 56$$

Para calcular la nota media usando la Ecuación (3.80) hemos de sumar sobre los valores posibles de las notas: 0, 20, 40, 60, 80, 100, de modo que

$$\frac{1}{N} \sum_b n_b b = \frac{1(0) + 2(20) + 0(40) + 2(60) + 3(80) + 1(100)}{9} = 56$$

La Ecuación (3.80) puede escribirse de la forma

$$\langle B \rangle = \sum_b \left(\frac{n_b}{N} \right) b$$

Puesto que N es muy grande, n_b/N es la probabilidad P_b de observar el valor propio b, y

$$\langle B \rangle = \sum_b P_b b \tag{3.81}$$

Consideremos ahora el valor medio de la coordenada x para un sistema unidimensional de una sola partícula en el estado $\Psi(x,t)$. La coordenada x toma un rango continuo de valores, y la probabilidad de observar a la partícula entre x y $x + dx$ es $|\Psi|^2 dx$. La suma de probabilidades infinitesimales equivale a una integración, de modo que la Ecuación (3.81) se convierte en

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\Psi(x,t)|^2 dx \tag{3.82}$$

Para una partícula en tres dimensiones, la probabilidad de encontrarla en un elemento de volumen situado en el punto (x, y, z) con aristas dx, dy y dz es

$$|\Psi(x,y,z,t)|^2 dx\, dy\, dz \tag{3.83}$$

Si queremos determinar la probabilidad de que la partícula se encuentre entre x y $x + dx$, hemos de integrar las Ecuación (3.83) sobre todos los valores posibles de y y z, ya que las coordenadas y y z de la partícula pueden tomar cualquier valor mientras que su coordenada x ha de estar entre x y $x + dx$. Por tanto, en el caso tridimensional la Ecuación (3.82) queda como sigue

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{\infty}^{\infty} |\Psi(x,y,z,y)|^2 dy\, dz \right] x\, dx$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,y,z,t)|^2\, x\, dx\, dy\, dz \tag{3.84}$$

Consideremos ahora el valor medio de alguna propiedades física $B(x, y, z)$ que es función de las coordenadas de la partícula. Un ejemplo es la energía potencial $V(x, y, z)$. El mismo razonamiento que condujo a la Ecuación (3.84) proporciona

$$\langle B(x,\, y,\, z)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,\, y,\, z,\, t)|^2 B(x,\, y,\, z)\, dx\, dy\, dz \tag{3.85}$$

$$\langle B(x,\, y,\, z)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{\infty}^{\infty} \Psi^* B\Psi\, dx\, dy\, dz \tag{3.86}$$

La forma de la Ecuación (3.86) puede parecer un tanto caprichosa, ya que no es distinta de la (3.85), pero enseguida aclararemos su significado.

En general, la propiedad B depende de *ambos* tipos de variables, las coordenadas y los momentos:

$$B = B(x,\, y,\, z,\, p_x,\, p_y,\, p_z)$$

para el caso de una partícula en tres dimensiones. ¿Cómo determinamos el valor medio de B? *Postulamos* que el valor medio de $\langle B\rangle$ para un sistema en el estado Ψ es

$$\langle B\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* B\left(x, y, z, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)\Psi\, dx\, dy\, dz$$

$$\langle B\rangle = \int_{\infty}^{\infty}\int_{\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{B}\Psi\, dx\, dy\, dz \tag{3.87}$$

donde $\hat{B}$ es el operador mecanocuántico de la propiedad B. [Más adelante daremos alguna justificación de este postulado utilizando la Ecuación (3.87) para demostrar que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se reduce a la segunda ley de Newton en la transición de la mecánica cuántica a la clásica; *véase* Problema 7.56.] Para el caso de n partículas postulamos que

$$\langle B\rangle = \int \Psi^* \hat{B}\Psi d\tau \tag*{\textbf{(3.88)*}}$$

donde $\int d\tau$ denota la integral definida sobre el rango de variación completo de las $3n$ coordenadas. La función de estado en la Ecuación (3.88) debe estar normalizada, puesto que hemos tomado $\Psi^*\Psi$ como la densidad de probabilidad. Es importante colocar debidamente el operador entre Ψ^* y Ψ, ya que las cantidades $\hat{B}\Psi^*\Psi$ y $\Psi^*\Psi\hat{B}$ no son iguales que la cantidad $\Psi^*\hat{B}\Psi$, a menos que B sea función solamente de las coordenadas. En la integral $\int \Psi^*\hat{B}\Psi d\tau$, el operador $\hat{B}$ actúa primero sobre Ψ para dar una nueva función $\hat{B}\Psi$, que se multiplica entonces por Ψ^*. La integral se extiende sobre todo el espacio para dar un número, que es $\langle B\rangle$.

Para un estado estacionario, tenemos [Ecuación (1.20)]

$$\Psi^*\hat{B}\Psi = e^{iEt/\hbar}\psi^*\hat{B}e^{-iEt/\hbar}\psi = e^0\psi^*\hat{B}\psi = \psi^*\hat{B}\psi$$

puesto que $\hat{B}$ no tiene derivadas temporales y no afecta al factor que incluye el tiempo en Ψ. Por tanto, para un estado estacionario,

$$\langle B\rangle = \int \psi^*\hat{B}\psi d\tau \tag{3.89}$$

De este modo, si $\hat{B}$ es independiente del tiempo, entonces el valor medio $\langle B\rangle$ también es independiente del tiempo para un estado estacionario.

Consideremos el caso especial en el que Ψ es una función propia de $\hat{B}$. Cuando $\hat{B}\Psi = k\Psi$, la Ecuación (3.88) se transforma en

$$\langle B\rangle = \int \Psi^*\hat{B}\Psi\,d\tau = \int \Psi^* k\,\Psi\,d\tau = k\int \Psi^*\Psi\,d\tau = k$$

puesto que Ψ está normalizada. Este resultado es razonable, ya que cuando $\hat{B}\Psi = k\Psi$, k es el único valor propio que podemos encontrar si efectuamos una medida de B (Sección 3.3).

A partir de la Ecuación (3.88) se demuestra fácilmente que el valor medio de una suma es igual a la suma de los valores medios:

$$\langle B + C\rangle = \langle B\rangle + \langle C\rangle \tag{3.90}$$

donde B y C son dos propiedades cualesquiera. Sin embargo, el valor medio de un producto no es necesariamente igual al producto de los valores medios: $\langle BC\rangle \neq \langle B\rangle\langle C\rangle$.

El termino ***valor esperado*** se utiliza a menudo en lugar de valor medio. El valor esperado no necesariamente coincide con uno de los valores posibles que podemos observar.

EJEMPLO Determine los valores medios $\langle x\rangle$ y $\langle p_x\rangle$ para el estado estacionario fundamental de la partícula en una caja tridimensional.

Sustituyendo la función de onda estacionaria $\psi = f(x)g(y)h(z)$ [Ecuación (3.62)] en el postulado del valor medio (3.89) obtenemos

$$\langle x\rangle = \int \psi^*\hat{x}\psi\,d\tau = \int_0^c\int_0^b\int_0^a f^*g^*h^*x\,fgh\,dx\,dy\,dz$$

puesto que $\psi = 0$ fuera de la caja. Usando la Ecuación (3.74) nos queda

$$\langle x\rangle = \int_0^a x|f(x)|^2dx\int_0^b |g(y)|^2dy\int_0^c |h(z)|^2dz = \int_0^a x|f(x)|^2dx$$

puesto que cada una de las funciones $g(y)$ y $h(z)$ está normalizada. Para el estado fundamental, $n_x = 1$ y $f(x) = (2/a)^{1/2}\text{sen}(\pi x/a)$. Por tanto

$$\langle x\rangle = \frac{2}{a}\int_0^a x\,\text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)dx = \frac{a}{2} \tag{3.91}$$

donde se ha utilizado la integral (A.3) del Apéndice. Una mirada a la Figura 2.4 muestra que el resultado (3.91) es razonable.

Por otro lado,

$$\langle p_x\rangle = \int \psi^*\hat{p}_x\psi\,d\tau = \int_0^c\int_0^b\int_0^a f^*g^*h^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}[f(x)g(y)h(z)]\,dx\,dy\,dz$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\int_0^a f^*(x)f'(x)\,dx\int_0^b |g(y)|^2dy\int_0^c |h(z)|^2dz$$

$$\langle p_x\rangle = \frac{\hbar}{i}\int_0^a f^*(x)f'(x)\,dx = \frac{\hbar}{2i}f^2(x)\Big|_0^a = 0 \tag{3.92}$$

donde se han usado las condiciones límite $f(0) = 0$ y $f(a) = 0$. El resultado (3.92) también es razonable, puesto que es igualmente probable que la partícula se mueva en la dirección $+x$ o en la $-x$.

3.8 CONDICIONES PARA QUE UNA FUNCIÓN DE ONDA SEA ACEPTABLE

Al resolver el problema de la partícula en una caja, impusimos la condición de que ψ fuese continua. Analicemos ahora otras condiciones que deben cumplir las funciones de onda.

Puesto que $|\psi|^2 d\tau$ es una probabilidad, debemos poder normalizar las funciones de onda escogiendo una ***constante de normalización*** N conveniente que la multiplique. Si ψ es la función de onda no normalizada y $N\psi$ la normalizada, la condición de normalización (3.59) proporciona

$$1 = \int |N\psi|^2 \, d\tau = |N|^2 \int |\psi|^2 \, d\tau$$

$$|N| = 1/(\textstyle\int|\psi|^2 d\tau)^{1/2} \tag{3.93}$$

La integral definida $\int |\psi|^2 d\tau$ será igual a cero solamente si la función ψ se anula en todas partes. Esto, sin embargo, no puede ocurrir (puesto que significaría que no hay partículas presentes) de modo que dicha integral nunca vale cero. Si $\int |\psi|^2 d\tau$ toma un valor infinito, entonces la magnitud de la constante de normalización $|N|$ es cero y ψ no puede normalizarse. La función ψ será normalizable si y sólo si la integral $|\psi|^2 d\tau$ toma un valor finito, en cuyo caso se dice que ψ es ***cuadráticamente integrable***. Así pues, normalmente se exige que ψ sea cuadráticamente integrable. Una importante excepción es la partícula no enlazada. Las funciones de onda de los estados no enlazantes de la partícula en un pozo (Sección 2.4) y las de la partícula libre no son cuadráticamente integrables.

Puesto que $\psi^*\psi$ es la densidad de probabilidad, esta función debe ser monoevaluada. Sería desconcertante que la teoría diese dos valores diferentes para la probabilidad de encontrar a la partícula en un determinado punto. Si exigimos que ψ sea monoevaluada, entonces nos aseguramos de que $\psi^*\psi$ también lo sea. Es posible tener funciones ψ multievaluadas [por ejemplo, $\psi(q) - -1, +1, i$] para las que $\psi^*\psi$ sea monoevaluada. Sin embargo, exigiremos a ψ que tome un único valor en cada punto. Además de exigir a ψ que sea continua, también impondremos normalmente que todas sus derivadas parciales $\partial\psi/\partial x$, $\partial\psi/\partial y$, y así sucesivamente, sean continuas. (*véase* Figura 3.4). Haciendo referencia, sin embargo, a lo dicho en la Sección 2.2, notamos que para la partícula en la caja $d\psi/dx$ es discontinua en las paredes de la caja; ψ y $d\psi/dx$ valen cero en cualquier parte fuera de la caja, pero según la Ecuación (2.23) vemos que $d\psi/dx$ no se hace cero en las paredes. La discontinuidad en ψ' se debe al salto infinito del valor de la energía potencial en las paredes de la caja. Para una caja con paredes de altura finita, ψ' es continua en las paredes (Sección 2.4).

En línea con la condición de integrabilidad cuadrática, se establece algunas veces que la función de onda debe ser finita en todas partes, incluyendo el infinito. Sin embargo, esta condición es normalmente mucho más exigente que la de integrabilidad cuadrática y, de hecho, sucede que algunas de las funciones de onda relativistas del átomo de hidrógeno son infinitas en el origen, pero

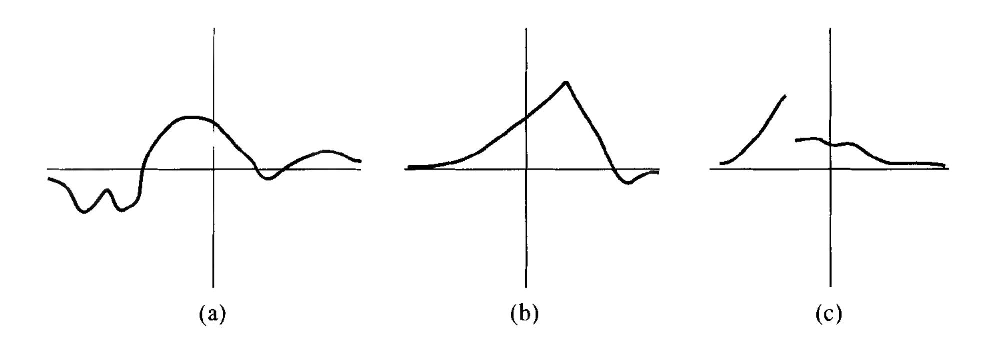


FIGURA 3.4 La función (a) es continua y su derivada primera también. La función (b) es continua, pero su derivada primera tiene una discontinuidad. La función (c) es discontinua.

son cuadráticamente integrables. En ocasiones se encuentran funciones de onda no relativistas que son infinitas en el origen. Así pues, la condición fundamental es la integrabilidad cuadrática, más que la finitud.

Las funciones de onda de cualquier operador que represente a una magnitud física deben cumplir las condiciones anteriores. Cuando una función satisface dichas condiciones se dice que se ***comporta bien***.

3.9 RESUMEN

Un operador es una regla que transforma una función en otra. La suma y el producto de operadores se definen de la forma $(\hat{A}+\hat{B})f(x) \equiv \hat{A}f(x)+\hat{B}f(x)$ y $\hat{A}\hat{B}f(x) \equiv \hat{A}[\hat{B}f(x)]$. El conmutador de dos operadores es $[\hat{A},\hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$. Los operadores en mecánica cuántica son lineales, lo que significa que satisfacen las condiciones $\hat{A}[f(x)+g(x)] = \hat{A}f(x)+\hat{A}g(x)$ y $\hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x)$. Las funciones propias F_i y los valores propios b_i de un operador $\hat{B}$ cumplen la ecuación $\hat{B}F_i = b_iF_i$. Hasta ahora se han introducido los siguientes postulados mecanocuánticos:

(a) El estado de un sistema está descrito por una función Ψ (la función de estado o función de onda) de las coordenadas de las partículas y del tiempo. Ψ es una función monoevaluada, continua y (salvo para estados no enlazantes) cuadráticamente integrable.

(b) A cada propiedad física B de un sistema le corresponde un operador $\hat{B}$. Este operador se obtiene tomando la expresión mecanoclásica de la propiedad en términos de coordenadas cartesianas y momentos, y reemplazando cada coordenada x por $x\cdot$ y cada componente del momento p_x por $(\hbar/i)\partial/\partial x$.

(c) Los únicos valores posibles que pueden obtenerse como resultado de una medida de la propiedad B son los valores propios b_i de la ecuación $\hat{B}g_i = b_ig_i$, donde se exige a las funciones propias g_i que se comporten bien.

(d) El valor medio de la propiedad B viene dado por $\langle B\rangle = \int \Psi^*\hat{B}\Psi d\tau$, donde Ψ es la función de estado del sistema.

(e) La función de estado de un sistema sin perturbar cambia con el tiempo de acuerdo con la ecuación $-(\hbar/i)(\partial\Psi/\partial t) = \hat{H}\Psi$, donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano (el operador energía) del sistema.

(f) Para un sistema de n partículas en tres dimensiones, la cantidad (3.56) es la probabilidad de encontrar a las partículas del sistema en las regiones infinitesimales del espacio dadas a continuación de la Ecuación (3.56).

El operador Hamiltoniano para un sistema de n partículas en tres dimensiones viene dado por $\hat{H} = -\sum_{i=1}^{n}(\hbar^2/2m_i)\nabla_i^2+V$, donde $\nabla_i^2 = \partial^2/\partial x_i^2+\partial^2/\partial y_i^2+\partial^2/\partial z_i^2$. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$, donde el índice i indica los diferentes estados estacionarios.

Las funciones de onda estacionarias y los niveles de energía de una partícula en una caja tridimensional rectangular se obtienen usando el método de separación de variables.

El grado de degeneración de un nivel de energía es el número de funciones de onda linealmente independientes para dicho valor de la energía. Cualquier combinación lineal de funciones de onda de un nivel degenerado con energía w, es una función propia de $\hat{H}$ con valor propio w.

PROBLEMAS

3.1 Si $g = \hat{A}f$, determine g para cada una de las siguientes opciones de $\hat{A}$ y f. (a) $\hat{A} = d/dx$ y $f = \cos(x^2+1)$; (b) $\hat{A} = 5$ y $f = \operatorname{sen} x$; (c) $\hat{A} = (\;)^2$ y $f = \operatorname{sen} x$; (d) $\hat{A} = \exp$ y $f = \ln x$; (e) $\hat{A} = d^2/dx^2$ y $f = \ln 3x$; (f) $\hat{A} = d^2/dx^2 + 3x\, d/dx$ y $f = 4x^3$.

3.2 Diga si cada una de las siguientes entidades es un operador o una función: (a) $\hat{A}\hat{B}$; (b) $\hat{A}f(x)$; (c)$\hat{B}\hat{A}f(x)$; (d) $[\hat{B}, \hat{A}]$; (e) $f(x)\hat{A}$; (f) $f(x)\hat{A}\hat{B}g(x)$.

3.3 Obtenga el operador $\hat{A}$ teniendo en cuenta que $\hat{A}f(x) = 3x^2 f(x) + 2x\, df/dx$.

3.4 De tres operadores $\hat{A}$ diferentes que satisfagan $\hat{A}e^x = e^x$.

3.5 Si $\hat{A} = d^2/dx^2$ y $\hat{B} = x^2\cdot$, obtenga (a) $\hat{A}\hat{B}x^3$; (b) $\hat{B}\hat{A}x^3$; (c) $\hat{A}\hat{B}f(x)$; (d) $\hat{B}\hat{A}f(x)$.

3.6 Demuestre que $\hat{A} + \hat{B} = \hat{B} + \hat{A}$.

3.7 Sea $\hat{D} = d/dx$. Compruebe que $(\hat{D} + x)(\hat{D} - x) = \hat{D}^2 - x^2 - 1$.

3.8 Aplicando repetidamente la definición del producto de dos operadores, demuestre que

$$[(\hat{A}\hat{B})\hat{C}]f = \hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$$
$$[\hat{A}(\hat{B}\hat{C})]f = \hat{A}[\hat{B}(\hat{C}f)]$$

3.9 Demuestre que si $\hat{A} + \hat{B} = \hat{C}$ entonces $\hat{A} = \hat{C} - \hat{B}$.

3.10 (a) Demuestre que $(\hat{A} + \hat{B})^2 = (\hat{B} + \hat{A})^2$ para dos operadores cualesquiera (lineales o no lineales). (b) ¿Bajo qué condiciones se cumple que $(\hat{A} + \hat{B})^2$ es igual a $\hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2$?

3.11 ¿Que se entiende por la potencia cero-ésima de un operador?

3.12 Clasifique los siguientes operadores como lineales o no lineales: (a) $3x^2 d^2/dx^2$; (b) $(\;)^2$; (c) $\int dx$; (d) exp; (e) $\sum_{x=1}^{n}\cdot$

3.13 (a) Dé un ejemplo de un operador que satisfaga la Ecuación (3.9) pero no la (3.10); (b) Dé un ejemplo de un operador que satisfaga la Ecuación(3.10) pero no la (3.9).

3.14 Demuestre que el producto de dos operadores lineales es un operador lineal.

3.15 Compruebe la identidad de conmutadores $[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}]$.

3.16 Evalué los conmutadores (a) $[\operatorname{sen} z, d/dz]$; (b) $[d^2/dx^2, ax^2 + bx + c]$, donde a, b y c son constantes; (c) $[d/dx, d^2/dx^2]$.

3.17 Demuestre que $\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C}$ para operadores lineales.

3.18 (a) Si $\hat{A}$ es lineal, demuestre que

$$\hat{A}(bf + cg) = b\hat{A}f + c\hat{A}g \tag{3.94}$$

donde b y c son constantes arbitrarias y f y g son funciones arbitrarias. (b) Si la Ecuación (3.94) es cierta, demuestre que $\hat{A}$ es lineal.

3.19 ¿Cuáles de las siguientes ecuaciones son verdaderas para cualesquiera operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ y cualesquiera funciones f y g? (a) $(\hat{A} + \hat{B})f = \hat{A}f + \hat{B}f$; (b) $\hat{A}(f + g) = \hat{A}f + \hat{A}g$; (c) $(\hat{A}f)/f = \hat{A}$, supuesto que $f \neq 0$; (d) $\hat{A}\hat{B}f = \hat{B}\hat{A}f$.

3.20 El *operador transformada de Laplace* $\hat{L}$ se define de la forma

$$\hat{L}f(x) = \int_0^\infty e^{-px} f(x)\, dx$$

(a) ¿Es $\hat{L}$ lineal? (b) Calcule $\hat{L}(1)$. (c) Determine $\hat{L}e^{ax}$, suponiendo que $p\rangle a$.

3.21 El *operador traslación* $\hat{T}_h$ se define de la forma $\hat{T}_h f(x) = f(x + h)$. (a) ¿Es $\hat{T}_h$ un operador lineal? (b) Determine $(\hat{T}_1^2 - 3\hat{T}_1 + 2)x^2$.

3.22 El operador $e^{\hat{A}}$ se define mediante la ecuación

$$e^{\hat{A}} = \hat{1} + \hat{A} + \frac{\hat{A}^2}{2!} + \frac{\hat{A}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{A}^k}{k!}$$

Demuestre que $e^{\hat{D}} = \hat{T}_1$, donde $\hat{D} = d/dx$ y $\hat{T}_1$ es el operador definido en el problema 3.21.

3.23 ¿Cuáles de las siguientes funciones son funciones propias de d^2/dx^2? (a) e^x; (b) x^2; (c) $\operatorname{sen} x$; (d) $3\cos x$; (e) $\operatorname{sen} x + \cos x$. Obtenga el valor propio para cada función propia.

3.24 Obtenga las funciones propias del operador $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$. Si las funciones propias han de mantenerse finitas para $x \to \pm\infty$, ¿cuáles son los valores propios permitidos?

3.25 Complete los pasos que conducen a las Ecuaciones (3.36) y (3.37), que proporcionan las funciones y los valores propios de $\hat{p}_x$.

3.26 Obtenga los operadores mecanocuánticos correspondientes a las siguientes magnitudes físicas. (a) p_y^3; (b) $xp_y - yp_x$ y (c) $(xp_y - yp_x)^2$.

3.27 Evalué los conmutadores (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$; (c) $[\hat{x}, \hat{p}_y]$; (d) $[\hat{x}, \hat{V}(x, y, z)]$; (e) $[\hat{x}, \hat{H}]$, donde el operador Hamiltoniano es el dado por la Ecuación (3.45); (f) $[\hat{x}\hat{y}\hat{z}, \hat{p}_x^2]$.

3.28 Escriba la expresión para la probabilidad de encontrar a la partícula número 1 entre $x = 0$ y $x = 2$ para (a) una partícula en una dimensión; (b) una partícula en tres dimensiones y (c) dos partículas en tres dimensiones.

3.29 Si ψ es una función de onda normalizada, ¿cuáles son sus unidades en el sistema SI para (a) una partícula en una dimensión; (b) una partícula en tres dimensiones y (c) n partículas en tres dimensiones?

3.30 Un electrón en una caja rectangular tridimensional de dimensiones 5.00 Å, 3.00 Å y 6.00 Å efectúa una transición radiativa desde el estado excitado más bajo hasta el estado fundamental. Calcule la frecuencia del fotón emitido.

3.31 Un electrón está en el estado fundamental de una caja tridimensional cuyo potencial V está dado por la Ecuación (3.60), con $a = 1.00$ nm, $b = 2.00$ nm y $c = 5.00$ nm. Calcule la probabilidad de que al medir la posición del electrón, éste se encuentre en la región definida por (a) $0 \le x \le 0.40$ nm, 1.50 nm $\le y \le 2.00$ nm y 2.00 nm $\le z \le 3.00$ nm; (b) $0 \le x \le 0.40$ nm, $0 \le y \le 2.00$ nm y $0 \le z \le 5.00$ nm. (c) ¿Cuál es la probabilidad de que al medir la posición del electrón, éste se encuentre en la zona de x comprendida entre 0 y 0.40 nm?

3.32 ¿De cuáles de los siguientes operadores son funciones propias las funciones de onda estacionarias de una partícula en una caja rectangular tridimensional? (a) $\hat{p}_x$; (b) $\hat{p}_x^2$; (c) $\hat{p}_z^2$ y (d) $\hat{x}$. Para cada uno de estos operadores, de los que ψ_{n_x,n_y,n_z} es una función propia, establezca en términos de n_x, n_y y n_z qué valor se obtendría cuando se midiese la correspondiente propiedad.

3.33 Demuestre la identidad de la integral múltiple dada por la Ecuación (3.74).

3.34 Explique como podría haber degeneración para una partícula en una caja rectangular con $a \neq b \neq c$.

3.35 Resuelva la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la partícula libre en tres dimensiones.

3.36 Los términos *estado* y *nivel de energía* no son sinónimos en mecánica cuántica. Para la partícula en una caja cúbica, considere el rango de energía $E\langle 15h^2/8ma^2$. (a) ¿Cuántos estados caen en ese rango? (b) ¿Cuántos niveles de energía caen en ese rango?

3.37 Para la partícula en una caja cúbica, ¿cuál es el grado de degeneración de los niveles de energía con los siguientes valores de $8ma^2E/h^2$? (a) 12; (b) 14; (c) 27.

3.38 ¿Cuáles de los siguientes conjuntos de funciones son linealmente independientes? (a) x, x^2, x^6; (b) 8, x, x^2, $3x^2 - 1$; (c) $\operatorname{sen} x$, $\cos x$; (d) $\operatorname{sen} z$, $\cos z$, $\tan z$; (e) $\operatorname{sen} x$, $\cos x$, e^{ix}; (f) $\operatorname{sen}^2 x$, $\cos^2 x$, 1; (g) $\operatorname{sen}^2 x$, $\cos^2 y$, 1.

3.39 Para una partícula confinada en una caja de dimensiones a, b y c, determine los siguientes valores medios para el estado con números cuánticos n_x, n_y, n_z (a) $\langle x \rangle$; (b) $\langle y \rangle$, $\langle z \rangle$. Utilice consideraciones de simetría y la respuesta a la parte (a). (c) $\langle p_x \rangle$; (d) $\langle x^2 \rangle$. ¿Es $\langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2$? ¿Es $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$?

3.40 Multiplicadas por una constante de normalización, ¿cuáles de las siguientes funciones serían funciones de onda unidimensionales aceptables para una partícula ligada? (a y b son constantes positivas y x va desde $-\infty$ hasta $+\infty$.) (a) $e^{\ ax}$; (b) $e^{\ bx^2}$; (c) xe^{-bx^2}; (d) $\imath e^{-bx^2}$; (e) $f(x) = e^{-bx^2}$ para $x(0$ y $f(x) = 2e^{\ bx^2}$ para $x \geq 0$.

3.41 Demuestre que si Ψ_1 y Ψ_2 satisfacen la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, entonces $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, siendo c_1 y c_2 constantes, también lo hace.

3.42 ¿Verdadero o falso? (a) Si g es una función propia del operador lineal $\hat{B}$, entonces cg también es una función propia de $\hat{B}$, donde c es una constante arbitraria. (b) Si medimos la propiedad B cuando la función de estado del sistema no es una función propia de $\hat{B}$, entonces podemos obtener un resultado que no es un valor propio de $\hat{B}$. (c) Si f_1 y f_2 son funciones propias de $\hat{B}$, entonces $c_1 f_1 + c_2 f_2$ debe ser una función propia de $\hat{B}$, siendo c_1 y c_2 constantes. (d) La función de estado Ψ debe ser una función propia de cada operador $\hat{B}$ que represente una propiedad física del sistema. (e) Una combinación lineal de dos soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo debe ser solución de dicha ecuación. (f) La función de estado del sistema Ψ debe ser una función propia de $\hat{H}$. (g) $5x$ es un valor propio del operador posición $\hat{x}$. (h) $5x$ es una función propia de $\hat{x}$. (i) Para un estado estacionario, Ψ es una función propia de $\hat{H}$. (j) Para un estado estacionario, Ψ es igual a una función del tiempo multiplicada por una función de las coordenadas de las partículas. (k) Para un estado estacionario, la densidad de probabilidad es independiente del tiempo. (l) En la ecuación $\langle B \rangle = \int \Psi^* \hat{B} \Psi d\tau$, la integral es una integral indefinida. (m) Si f es una función propia de $\hat{A}$ con valor propio a, entonces f es una función propia de $\hat{A}^2$ con valor propio a^2. (n) $\langle B \rangle = \int \hat{B} |\Psi|^2 d\tau$.

3.43 (a) Escriba un programa de computador que encuentre todos los conjuntos de números enteros positivos n_x, n_y, n_z para los que $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq 60$, que imprima dichos conjuntos por orden creciente del valor $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ y que imprima también los valores de $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. ¿Cuál es la degeneración del nivel de la partícula en la caja cúbica con $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 54$?

CAPÍTULO 4

El oscilador armónico

En la Sección 13.2 veremos que la energía de una molécula puede aproximarse como la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica, y en los Capítulos 13, 15, 16 y 17 consideraremos el cálculo de las energías electrónicas. La energía traslacional es la energía cinética del movimiento de una molécula como un todo en el espacio en el que está confinada la sustancia. Los niveles de energía traslacionales pueden representarse, por tanto, mediante los de una partícula en una caja tridimensional (Sección 3.5). Los niveles de energía rotacionales de una molécula diatómica (dos átomos) pueden aproximarse mediante los del rotor rígido de dos partículas, sistema que se estudiará en la Sección 6.4. Los niveles de energía vibracionales más bajos de una molécula diatómica pueden aproximarse mediante los niveles del oscilador armónico. En la Sección 4.2 de este capítulo resolveremos la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico. De forma preliminar, en la Sección 4.1 describiremos el método de resolución de ecuaciones diferenciales mediante la utilización de desarrollos en serie de potencias, que es el que se utiliza para resolver la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico y de otros problemas mecanocuánticos. En la Sección 4.3 estudiaremos las vibraciones moleculares, y en la Sección 4.4 presentaremos un método numérico para determinar los valores propios y las funciones propias de la ecuación de Schrödinger unidimensional.

4.1 RESOLUCIÓN DE ECUACIONES DIFERENCIALES MEDIANTE DESARROLLOS EN SERIE DE POTENCIAS

Hasta ahora hemos considerado sólo los casos en los que la energía potencial $V(x)$ es constante. Esto hace que la ecuación de Schrödinger sea una ecuación diferencial de segundo orden, homogénea, lineal y de coeficientes *constantes*, que sabemos cómo resolver. Sin embargo, queremos tratar problemas en los que el potencial V varía con x. Un método útil en este caso consiste en probar soluciones de la ecuación de Schrödinger en forma de desarrollos en serie de potencias.

Para ilustrar el método consideremos la ecuación diferencial

$$y''(x) + c^2 y(x) = 0 \tag{4.1}$$

donde $c^2 > 0$. Desde luego, esta ecuación diferencial tiene coeficientes *constantes*, pero podemos resolverla mediante el método de las series de potencias si lo deseamos. Obtengamos primero la solución usando la ecuación auxiliar, que es $s^2 + c^2 = 0$ y cuyas raíces son $s = \pm ic$. Recordando el desarrollo realizado en la Sección 2.2 [las Ecuaciones (2.10) y (4.1) son iguales], obtenemos solucio-

nes trigonométricas cuando las raíces de la ecuación auxiliar son, como en este caso, imaginarias puras:

$$y = A\cos cx + B\text{sen}\, cx \tag{4.2}$$

donde A y B son las constantes de integración. Una forma diferente de escribir la Ecuación (4.2) es

$$y = D\text{sen}\,(cx + e) \tag{4.3}$$

donde D y e son constantes arbitrarias. Utilizando la fórmula del seno de la suma de dos ángulos podemos demostrar que la Ecuación (4.3) es equivalente a la (4.2).

Resolvamos ahora la Ecuación (4.1) usando el método de las series de potencias. Comenzamos suponiendo que la solución puede expresarse como un desarrollo en serie de Taylor en torno a $x = 0$ (*véase* Problema 4.1), es decir, suponemos que

$$y(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots \tag{4.4}$$

donde los coeficientes a_n son constantes a determinar de forma que se satisfaga la Ecuación (4.1). Derivando la Ecuación (4.4) obtenemos

$$y'(x) = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + \cdots = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n x^{n-1} \tag{4.5}$$

donde hemos supuesto que la derivación término a término es válida para las series. (Esto no siempre es cierto para series infinitas.) Para y'' tenemos

$$y''(x) = 2a_2 + 3(2)a_3 x + \cdots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} \tag{4.6}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (4.4) y (4.6) en la (4.1) obtenemos

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} + \sum_{n=0}^{\infty} c^2 a_n x^n = 0 \tag{4.7}$$

Hemos de combinar las dos sumas en esta ecuación. Si se cumplen ciertas condiciones, podemos sumar dos series infinitas término a término de la forma:

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j + \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j = \sum_{j=0}^{\infty} (b_j + c_j) x^j \tag{4.8}$$

Para aplicar este resultado a las sumas de la Ecuación (4.7) necesitamos que los límites de cada sumatorio sean los mismos y que las potencias de x sean también las mismas. Por lo tanto, cambiamos el índice de la primera suma de la Ecuación (4.7), definiendo k como $k = n - 2$. Los límites $n = 2$ hasta ∞ se corresponden con los límites $k = 0$ hasta ∞. Usando $n = k + 2$ obtenemos

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} x^k \tag{4.9}$$

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n x^{n-2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+2)(n+1)a_{n+2} x^n \tag{4.10}$$

La Ecuación (4.10) se deriva de la (4.9) porque el índice de la suma es una ***variable muda***, es decir, no hay diferencia en la letra que se utilice para denotarla. Para aclararlo consideremos, por ejemplo, las siguientes sumas

$$\sum_{i=1}^{3} c_i x^i \quad \text{y} \quad \sum_{m=1}^{3} c_m x^m \tag{4.11}$$

Puesto que solamente difieren en las variables mudas, las dos sumas son iguales, lo que podemos comprobar fácilmente desarrollándolas de la forma:

$$\sum_{i=1}^{3} c_i x^i = c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 \quad \text{y} \quad \sum_{m=1}^{3} c_m x^m = c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3$$

Al pasar de la Ecuación (4.9) a la (4.10) simplemente hemos cambiado el símbolo que denota el índice de la suma de k a n.

La variable de integración en una integral definida es tambíen una variable muda, ya que el valor de la integral definida no se ve afectado por la letra que usemos para representar a dicha variable:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^b f(t)dt \tag{4.12}$$

Usando la Ecuación (4.10) en la (4.7) obtenemos, después de aplicar la ecuación (4.8),

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)a_{n+2} + c^2 a_n] x^n = 0 \tag{4.13}$$

Si la Ecuación (4.13) ha de cumplirse para todo valor de x, entonces deben anularse los coeficientes de todas las potencias de x. Para aclarar esto consideremos la ecuación

$$\sum_{j=0}^{\infty} b_j x^j = 0 \tag{4.14}$$

Haciendo en ella $x = 0$ vemos que $b_0 = 0$. Tomando la primera derivada de (4.14) con respecto a x y haciendo $x = 0$ encontramos que $b_1 = 0$. Tomando la derivada n-ésima y haciendo $x = 0$ encontramos que $b_n = 0$. De este modo a partir de la Ecuación (4.13) obtenemos

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} + c^2 a_n = 0 \tag{4.15}$$

$$a_{n+2} = -\frac{c^2}{(n+1)(n+2)} a_n \tag{4.16}$$

Una ecuación como la (4.16) recibe el nombre de ***relación de recurrencia***. Usando esta ecuación podemos determinar los valores de a_2, a_4, a_6,... conociendo a_0, y los valores de a_3, a_5, a_7,... conociendo a_1. Como no hay ninguna restricción respecto a los valores de a_0 y a_1, estos dos coeficientes son constantes arbitrarias que denotamos como A y Bc:

$$a_0 = A\,, \qquad a_1 = Bc \tag{4.17}$$

Utilizando la Ecuación (4.16), obtenemos para los coeficientes

$$a_0 = A\,, \qquad a_2 = -\frac{c^2 A}{1 \cdot 2}\,, \qquad a_4 = \frac{c^4 A}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}\,, \qquad a_6 = -\frac{c^6 A}{6!}\,, \ldots$$

$$a_{2k} = (-1)^k \frac{c^{2k} A}{(2k)!}\,, \qquad k = 0, 1, 2, 3, \ldots \tag{4.18}$$

$$a_1 = Bc\,, \quad a_3 = -\frac{c^3 B}{2 \cdot 3}\,, \qquad a_5 = \frac{c^5 B}{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2}\,, \qquad a_7 = -\frac{c^7 B}{7!}\,, \ldots$$

$$a_{2k+1} = (-1)^k \frac{c^{2k+1} B}{(2k+1)!}\,, \qquad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{4.19}$$

A partir de las Ecuaciones (4.4), (4.18) y (4.19) tenemos

$$y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n = \sum_{n=0,2,4,\ldots}^{\infty} a_n x^n + \sum_{n=1,3,5,\ldots}^{\infty} a_n x^n$$

$$y = A \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{c^{2k} x^{2k}}{(2k)!} + B \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{c^{2k+1} x^{2k+1}}{(2k+1)!} \tag{4.20}$$

Las dos series de la Ecuación (4.20) son las series de Taylor para $\cos cx$ y $\operatorname{sen} cx$ (Problema 4.2). Por tanto, de acuerdo con la Ecuación (4.2), tenemos

$$y = A \cos cx + B \operatorname{sen} cx \tag{4.21}$$

4.2 EL OSCILADOR ARMÓNICO UNIDIMENSIONAL

En esta sección vamos a aumentar nuestro bagaje mecanocuántico resolviendo la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico unidimensional. Este sistema es importante como modelo de las vibraciones moleculares.

Tratamiento mecanoclásico. Antes de examinar la mecánica cuántica del oscilador armónico vamos a revisar el tratamiento clásico. Tenemos una partícula puntual de masa m atraída hacia el origen por una fuerza proporcional al desplazamiento de la partícula con respecto al mismo:

$$F_x = -kx \tag{4.22}$$

La constante de proporcionalidad k se denomina ***constante de fuerza***. F_x es la componente x de la fuerza que actúa sobre la partícula. En el caso del problema unidimensional, esta componente coincide con la fuerza total. La fuerza dada por la Ecuación (4.22) es la que corresponde a una partícula unida a un muelle, suponiendo que el muelle no se estira demasiado desde su posición de equilibrio.

La segunda ley de Newton, $F = ma$, proporciona

$$-kx = m \frac{d^2 x}{dt^2} \tag{4.23}$$

donde t es el tiempo. La Ecuación (4.23) es la misma que la Ecuación (4.1) con $c^2 = k/m$, por lo que la solución es [Ecuación (4.3) con $c = (k/m)^{1/2}$]

$$x = A \operatorname{sen}(2\pi\nu t + b) \tag{4.24}$$

donde A (la ***amplitud*** de la vibración) y b son las constantes de integración, y ν es la ***frecuencia de vibración***

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} \tag{4.25)*}$$

Puesto que la función seno tiene los valores máximo y mínimo 1 y -1, respectivamente, la coordenada x en la Ecuación (4.24) oscila entre A y $-A$. La función seno se repite a sí misma cada 2π radianes, y el tiempo necesario para completar una oscilación (denominado ***periodo***) es el tiempo que tarda el argumento de la función seno en aumentar en la cantidad 2π. En el tiempo $t + 1/\nu$, el argumento de la función seno vale $2\pi\nu(t + 1/\nu) + b = 2\pi\nu t + 2\pi + b$, que es 2π veces mayor que el argumento en el tiempo t, de modo que el periodo es $1/\nu$. La inversa del periodo es el número de vibraciones por unidad de tiempo (la frecuencia vibracional), y por lo tanto la frecuencia es ν.

Consideremos ahora la energía. Para el caso tridimensional, la energía potencial V está relacionada con las componentes de la fuerza mediante

$$F_x = -\frac{\partial V}{\partial x}, \qquad F_y = -\frac{\partial V}{\partial y}, \qquad F_z = -\frac{\partial V}{\partial z} \tag{4.26)*}$$

La Ecuación (4.26) es la definición de energía potencial. Como se trata de un problema unidimensional, tenemos [Ecuación (1.12)]

$$F_x = -\frac{dV}{dx} = -kx \tag{4.27}$$

Integrando la Ecuación (4.27) obtenemos $V = \int kx dx = \frac{1}{2}kx^2 + C$, donde C es una constante. La energía potencial siempre contiene una constante arbitraria aditiva. Escogiendo $C = 0$ nos queda [Ecuación (4.25)]

$$V = \tfrac{1}{2}kx^2 \tag{4.28)*}$$

$$V = 2\pi^2\nu^2 m x^2 \tag{4.29}$$

La gráfica de $V(x)$ es una parábola (Figura 4.4). La energía cinética T es

$$T = \tfrac{1}{2}m(dx/dt)^2 \tag{4.30}$$

y puede calcularse derivando la Ecuación (4.24) con respecto a t. Sumando T y V obtenemos que la energía total es (Problema 4.4)

$$E - T + V = \tfrac{1}{2}kA^2 = 2\pi^2\nu^2 mA^2 \tag{4.31}$$

donde hemos utilizado la identidad $\text{sen}^2\theta + \cos^2\theta = 1$.

Tratamiento mecanocuántico. El operador Hamiltoniano para el oscilador armónico es [Ecuaciones (3.27) y (4.29)]

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + 2\pi^2\nu^2 m x^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2\right) \tag{4.32}$$

donde, para abreviar, definimos α como

$$\alpha = 2\pi\nu m/\hbar \tag{4.33}$$

La ecuación de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ se expresa, después de multiplicar por $2m/\hbar^2$, como sigue

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (2mE\hbar^{-2} - \alpha^2 x^2)\psi = 0 \tag{4.34}$$

Podríamos intentar obtener la solución de la Ecuación (4.34) usando un desarrollo en serie de potencias como en la sección anterior. Si probásemos a utilizar ahora una serie de potencias para ψ de la forma (4.4), llegaríamos a una relación de recurrencia de tres términos, que es mucho más difícil de manejar que una relación de recurrencia de dos términos como la de la Ecuación (4.15). Por tanto, modificamos la forma de la Ecuación (4.34) para obtener una relación de recurrencia de dos términos. Una sustitución que cumple con este propósito (*véase* Problema 4.21) es $f(x) \equiv e^{\alpha x^2/2}\psi(x)$. Así

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} f(x) \tag{4.35}$$

Esta ecuación es simplemente la definición de una nueva función $f(x)$ que reemplaza a $\psi(x)$ como la función desconocida a obtener. (Podemos hacer cualquier sustitución que queramos en una ecuación diferencial.) Derivando la Ecuación (4.35) dos veces obtenemos

$$\psi'' = e^{-\alpha x^2/2}(f'' - 2\alpha x f' - \alpha f + \alpha^2 x^2 f) \tag{4.36}$$

y sustituyendo las Ecuaciones (4.35) y (4.36) en la (4.34) nos queda

$$f''(x) - 2\alpha x f'(x) + (2mE\hbar^{-2} - \alpha) f(x) = 0 \tag{4.37}$$

Probemos ahora una serie de potencias como solución para la función $f(x)$:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n \tag{4.38}$$

Suponiendo que es válida la derivación término a término en la Ecuación (4.38) obtenemos

$$f'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n c_n x^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} n c_n x^{n-1} \tag{4.39}$$

[El primer término de la segunda suma en la Ecuación (4.39) es cero.] También,

$$f''(x) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)c_n x^{n-2} = \sum_{j=0}^{\infty}(j+2)(j+1)c_{j+2}x^j = \sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)c_{n+2}x^n$$

donde hemos hecho la sustitución $j = n - 2$ y hemos cambiado el índice j de la suma por el índice n. [Compárese con las Ecuaciones (4.9) y (4.10).] Haciendo las sustituciones oportunas en la Ecuación (4.37) obtenemos

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)c_{n+2}x^n - 2\alpha\sum_{n=0}^{\infty} n c_n x^n + (2mE\hbar^{-2} - \alpha)\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}[(n+2)(n+1)c_{n+2} - 2\alpha n c_n + (2mE\hbar^{-2} - \alpha)c_n]x^n = 0 \tag{4.40}$$

Haciendo el coeficiente de x^n igual a cero [por la misma razón que en la Ecuación (4.13)], tenemos

$$c_{n+2} = \frac{\alpha + 2\alpha n - 2mE\hbar^{-2}}{(n+1)(n+2)} c_n \tag{4.41}$$

que es la relación de recurrencia de dos términos deseada. La Ecuación (4.41) tiene la misma forma que la Ecuación (4.16), por lo que conociendo c_n podemos calcular c_{n+2}. Tenemos, pues, dos constantes arbitrarias, c_0 y c_1. Si hacemos c_1 igual a cero, entonces tenemos como solución una serie de potencias que contiene sólo potencias pares de x, multiplicada por el factor exponencial:

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} f(x) = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=0,2,4,\ldots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l} \tag{4.42}$$

Si hacemos c_0 igual a cero, obtenemos otra solución independiente:

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{n=1,3,\ldots}^{\infty} c_n x^n = e^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1} \tag{4.43}$$

La solución general de la ecuación de Schrödinger es una combinación lineal de estas dos soluciones independientes [recordemos la Ecuación (2.4)]:

$$\psi = Ae^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l+1} x^{2l+1} + Be^{-\alpha x^2/2} \sum_{l=0}^{\infty} c_{2l} x^{2l} \tag{4.44}$$

donde A y B son constantes arbitrarias.

Debemos ver ahora si las condiciones límite para la función de onda dan lugar a alguna restricción en la solución. Para ver cómo se comportan las dos series infinitas para valores grandes de x, examinemos el cociente entre dos coeficientes sucesivos en cada una de las series. El cociente entre el coeficiente de x^{2l+2} y el de x^{2l} en la segunda serie es [haciendo $n = 2l$ en la Ecuación (4.41)]

$$\frac{c_{2l+2}}{c_{2l}} = \frac{\alpha + 4\alpha l - 2mE\hbar^{-2}}{(2l+1)(2l+2)}$$

Suponiendo que para valores grandes de x el último término de la serie es el dominante, el cociente anterior para valores grandes de l es:

$$\frac{c_{2l+2}}{c_{2l}} \sim \frac{4\alpha l}{(2l)(2l)} = \frac{\alpha}{l} \qquad \text{si } l \text{ es grande} \tag{4.45}$$

Haciendo $n = 2l + 1$ en la Ecuación (4.41), obtenemos que para valores grandes de l el cociente entre los coeficientes sucesivos de la primera serie es también α/l. Consideremos ahora el desarrollo en serie de potencias de la función $e^{\alpha x^2}$. Usando la expresión (Problema 4.3)

$$e^z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \cdots \tag{4.46}$$

obtenemos

$$e^{\alpha x^2} = 1 + \alpha x^2 + \cdots + \frac{\alpha^l x^{2l}}{l!} + \frac{\alpha^{l+1} x^{2l+2}}{(l+1)!} + \cdots$$

El cociente entre los coeficientes de x^{2l+2} y x^{2l} en esta serie es

$$\frac{\alpha^{l+1}}{(l+1)!} \div \frac{\alpha^l}{l!} = \frac{\alpha}{l+1} \sim \frac{\alpha}{l} \qquad \text{si } l \text{ es grande}$$

Así pues, el cociente entre coeficientes sucesivos en cada una de las series infinitas de la solución (4.44) es el mismo que el de la serie $e^{\alpha x^2}$ para valores grandes de l. Concluimos pues que, para valores grandes de x, ambas series se comportan como $e^{\alpha x^2}$. [Esta demostración no es rigurosa.

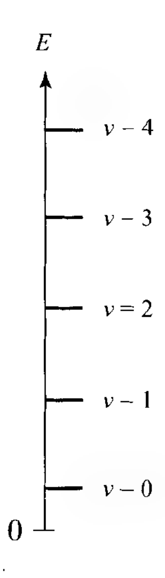


FIGURA 4.1 Los cinco niveles de menor energía para el oscilador armónico.

Un desarrollo más correcto se da en H. A. Buchdahl, *Am.J.Phys.*, **42**, 47 (1974); *véase* también M. Bowen y J. Coster, *Am.J.Phys.*, **48**, 307 (1980).]

Si cada serie se comporta como $e^{\alpha x^2}$, entonces la Ecuación (4.44) muestra que ψ se comporta como $e^{\alpha x^2/2}$ para valores grandes de x. La función de onda se hace infinita cuando x tiende a infinito y no es cuadráticamente integrable. Si, de algún modo, pudiésemos truncar la serie de forma que tuviera un número finito de términos, entonces el factor $e^{-\alpha x^2/2}$ aseguraría que ψ se anulase cuando x tiende a infinito. (Usando la regla de l'Hôpital, es fácil demostrar que $x^p e^{-\alpha x^2/2}$ tiende a cero cuando $x \to \infty$, siendo p cualquier potencia finita.) Para lograr el truncamiento de una de las series, de forma que tenga un número finito de términos, el coeficiente de c_n en la relación de recurrencia (4.41) debe hacerse cero para algún valor de n, por ejemplo, para $n = v$. Esto hace que se anulen $c_{v+2}, c_{v+4}, \ldots$, y que una de las series de la Ecuación (4.44) tenga un número finito de términos. En la relación de recurrencia (4.41), hay una cantidad cuyo valor no se ha fijado todavía, pero que puede ajustarse para que se anule el coeficiente de c_v; esta cantidad es la energía E. Haciendo el coeficiente de c_v igual a cero en la Ecuación (4.41) y usando la Ecuación (4.33) para α, obtenemos

$$\alpha + 2\alpha v - 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$2mE\hbar^{-2} = (2v + 1)2\pi\nu m\hbar^{-1}$$

$$E = (v + \tfrac{1}{2})h\nu\,, \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \qquad \textbf{(4.47)*}$$

Los niveles de energía estacionarios del oscilador armónico dados por esta última ecuación son, pues, equiespaciados (Figura 4.1). No debe confundirse el número cuántico v (uve) con la frecuencia vibracional ν (nu).

Sustituyendo la Ecuación (4.47) en la relación de recurrencia (4.41) obtenemos

$$c_{n+2} = \frac{2\alpha(n - v)}{(n + 1)(n + 2)}c_n \qquad (4.48)$$

Al cuantizar la energía mediante la Ecuación (4.47) truncamos una de las series de forma que tenga un número finito de términos. Para eliminar la otra serie infinita de la Ecuación (4.44), debemos anular la constante arbitraria por la que va multiplicada. Esto nos deja con una función de

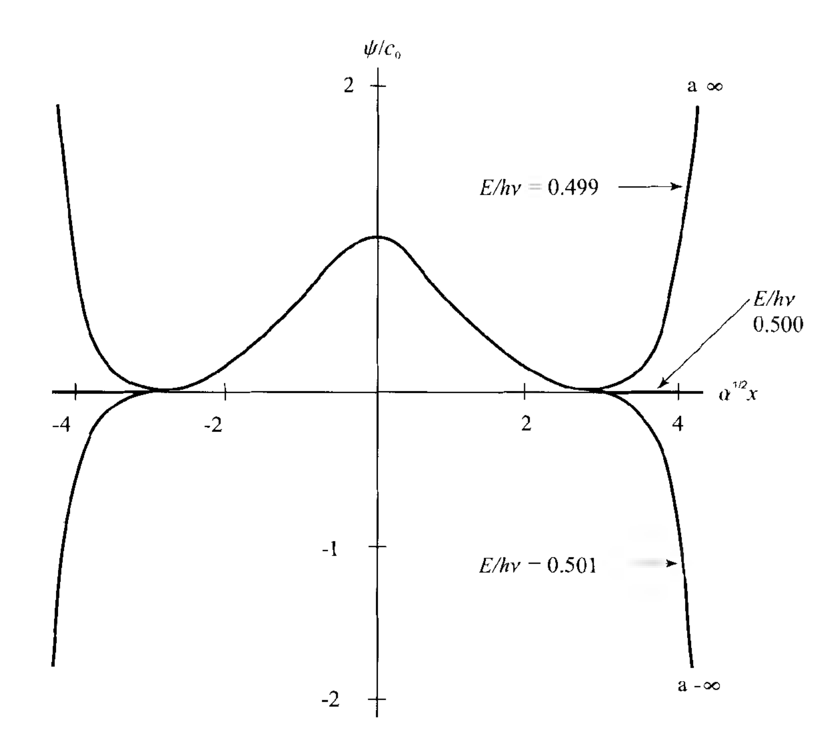


FIGURA 4.2 Representaciones gráficas de las soluciones de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico incluyendo sólo potencias pares de x para las energías $E = 0.499h\nu$, $E = 0.500h\nu$ y $E = 0.501h\nu$. Entorno a $x = 0$, las tres curvas casi coinciden. Para $|\alpha^{1/2}x| > 3$, la curva correspondiente a $E/h\nu = 0.500$ casi coincide con el eje x.

onda que es igual a $e^{-\alpha x^2/2}$, multiplicada por una serie de potencias finita que contiene solamente términos pares o impares de x, dependiendo de que v sea par o impar, respectivamente. La potencia más elevada en esta serie es x^v, ya que hemos escogido E de forma que se anulen todos los coeficientes $c_{v+2}, c_{v+4}, \ldots$. Las funciones de onda (4.44) vienen dadas entonces por

$$\psi_v = \begin{cases} e^{-\alpha x^2/2}(c_0 + c_2x^2 + \cdots + c_vx^v) & \text{si } v \text{ es par} \\ e^{-\alpha x^2/2}(c_1x + c_3x^3 + \cdots + c_vx^v) & \text{si } v \text{ es impar} \end{cases} \tag{4.49}$$

donde las constantes arbitrarias A y B en la Ecuación (4.44) pueden integrarse en los coeficientes c_1 y c_0, respectivamente, y por tanto omitirse. Los coeficientes superiores a c_0 y c_1 se calculan usando la relación de recurrencia (4.48). Puesto que esta relación contiene al número cuántico v, obtenemos un conjunto de coeficientes diferente para cada valor de v. Por ejemplo, c_2 para ψ_4 es diferente de c_2 para ψ_2.

Como en la partícula en la caja, las condiciones límite son las que nos obligan a cuantizar la energía. Para valores de E diferentes de los que proporciona la Ecuación (4.47), ψ no es cuadráticamente integrable. Por ejemplo, en la Figura 4.2 se muestra la gráfica de ψ, dada por la Ecuación (4.42), para valores de $E/h\nu$=0.499, 0.500 y 0.501, donde se ha utilizado la relación de recurrencia (4.41) para calcular los coeficientes c_n (*véase* también Problema 4.23).

La energía del estado fundamental del oscilador armónico es diferente de cero; esta energía, $\frac{1}{2}h\nu$, se denomina ***energía del punto cero***. Esta sería la energía vibracional que tendría cada oscilador

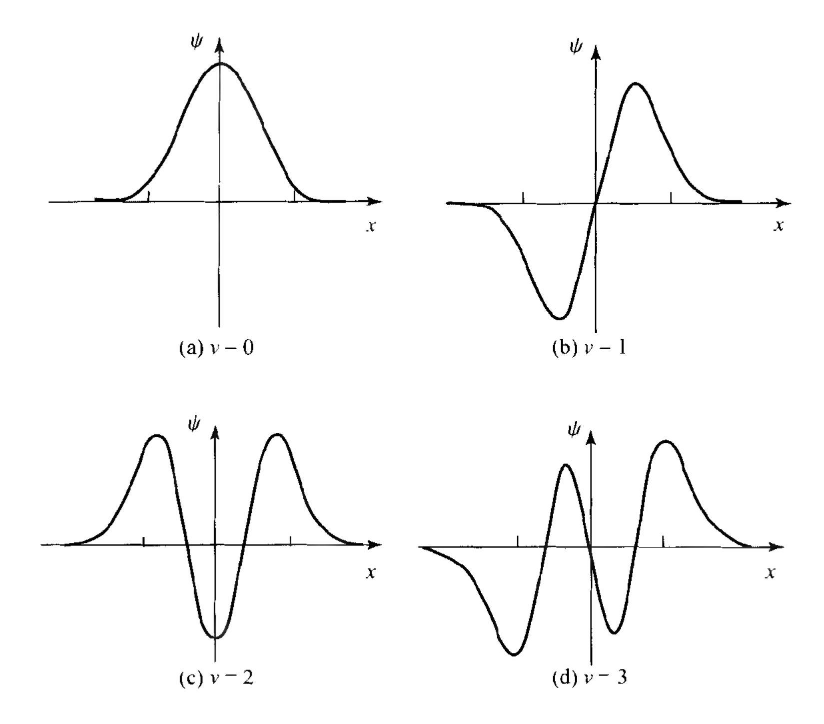


FIGURA 4.3 Funciones de onda del oscilador armónico. Se utiliza la misma escala en todos los gráficos. Los puntos marcados en el eje x corresponden a $\alpha^{1/2}x = \pm 2$.

armónico, en un conjunto de osciladores a la temperatura del cero absoluto. La existencia de la energía del punto cero puede comprenderse a partir del principio de incertidumbre. Si el estado de energía más bajo tiene una energía igual a cero, tanto su energía potencial como la cinética (que son no negativas) deben ser nulas. Una energía cinética cero significaría que el momento es exactamente cero, de forma que Δp_x sería cero. Una energía potencial cero significaría que la partícula está localizada siempre en el origen, de forma que Δx sería cero. Pero no puede suceder que ambas, Δx y Δp_x, sean iguales a cero. De aquí, pues, la necesidad de que la energía del estado fundamental no sea cero. Consideraciones similares se aplican para el caso de la partícula en una caja.

Funciones pares e impares Antes de considerar las funciones de onda en detalle vamos a definir las funciones pares e impares. Si $f(x)$ satisface

$$f(-x) = f(x) \qquad \textbf{(4.50)*}$$

se dice que f es una ***función par*** de x. Así, x^2 y e^{-bx^2} son ambas funciones pares de x, puesto que $(-x)^2 = x^2$ y $e^{-b(-x)^2} = e^{-bx^2}$. La gráfica de una función par es simétrica con respecto al eje y (por ejemplo, *véase* Figura 4.3a); así pues

$$\int_{-a}^{+a} f(x)\,dx = 2\int_0^a f(x)\,dx \qquad \text{si } f(x) \text{ es par} \qquad \textbf{(4.51)*}$$

Si $g(x)$ satisface

$$g(-x) = -g(x) \qquad \textbf{(4.52)*}$$

entonces g es una ***función impar*** de x. Algunos ejemplos son x, $1/x$ y xe^{x^2}. Haciendo $x = 0$ en la Ecuación (4.52) vemos que una función impar debe ser cero en $x = 0$, en el supuesto de que $g(0)$ esté definida y sea monoevaluada. La gráfica de una función impar tiene el aspecto que se muestra en la Figura 4.3b. Ya que la contribución positiva a un lado del eje y se cancela con la contribución negativa al otro lado del eje, tenemos

$$\int_{-a}^{+a} g(x)\,dx = 0 \qquad \text{si } g(x) \text{ es impar} \tag{4.53)*}$$

Es fácil demostrar que el producto de dos funciones pares o de dos funciones impares es una función par, y que el producto de una función par por una impar es una función impar.

Las funciones de onda del oscilador armónico. El factor exponencial $e^{-\alpha x^2/2}$ en la Ecuación (4.49) es una función par de x. Si v es par, el factor polinómico contiene solamente potencias pares de x, lo que hace que ψ_v sea una función par. Si v es impar, el factor polinómico contiene sólo potencias impares de x, y entonces ψ_v es impar, por ser el producto de una función par por una impar. Cada estado estacionario del oscilador armónico ψ es bien una función par o bien una función impar, dependiendo de que el número cuántico v sea par o impar. En la Sección 7.5 veremos que cuando la energía potencial V es una función par, las funciones de onda de los niveles no degenerados deben ser pares o impares.

Vamos a deducir ahora la forma explícita de las funciones de onda armónicas para los tres niveles más bajos. Para el estado fundamental $v = 0$, la Ecuación (4.49) proporciona

$$\psi_0 = c_0 e^{-\alpha x^2/2} \tag{4.54}$$

donde el subíndice de ψ corresponde al valor de v. Fijamos c_0 por normalización

$$1 = \int_{\infty}^{\infty} |c_0|^2 e^{-\alpha x^2}\,dx = 2|c_0|^2 \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx$$

donde hemos usado la Ecuación (4.51). Haciendo uso de la integral (A.8) del Apéndice, obtenemos $|c_0| = (\alpha/\pi)^{1/4}$. Por tanto escribimos

$$\psi_0 = (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \tag{4.55}$$

si escogemos la fase de la constante de normalización igual a cero. La función de onda (4.55) es una función gaussiana (Figura 4.3a).

Para el estado $v = 1$, la Ecuación (4.49) da

$$\psi_1 = c_1 x e^{-\alpha x^2/2} \tag{4.56}$$

Después de normalizar, usando la integral de la Ecuación (A.9), obtenemos

$$\psi_1 = (4\alpha^3/\pi)^{1/4} x e^{\ \alpha x^2/2} \tag{4.57}$$

La gráfica de esta función se muestra en la Figura 4.3b.

Para el estado $v = 2$, la Ecuación (4.49) da

$$\psi_2 = (c_0 + c_2 x^2) e^{\ \alpha x^2/2}$$

Usando la relación de recurrencia (4.48) con $v = 2$ obtenemos

$$c_2 = \frac{2\alpha(-2)}{1 \cdot 2} c_0 = -2\alpha c_0$$

con lo que

$$\psi_2 = c_0(1 - 2\alpha x^2)e^{-\alpha x^2/2} \tag{4.58}$$

Calculando c_0 por normalización nos queda (Problema 4.11)

$$\psi_2 = (\alpha/4\pi)^{1/4}(2\alpha x^2 - 1)e^{-\alpha x^2/2} \tag{4.59}$$

Nótese que c_0 en ψ_2 no es igual que c_0 en ψ_0.

El número de nodos de la función de onda es igual al número cuántico v. Se puede demostrar (*véase* Messiah, páginas 109-110) que para los estados estacionarios enlazantes de un problema unidimensional, el número de nodos que caen dentro de los puntos límite, o nodos interiores, es cero para el estado fundamental ψ y aumenta en una unidad para cada estado excitado sucesivo. Los puntos límite para el oscilador armónico son $\pm\infty$.

Los factores polinómicos de las funciones de onda del oscilador armónico son bien conocidos en matemáticas y reciben el nombre de *polinomios de Hermite*, en honor a este matemático francés. (*Véase* Problema 4.19).

De acuerdo con la solución mecanocuántica, hay cierta probabilidad de encontrar a la partícula en cualquier punto del eje x (excepto en los nodos). Clásicamente, $E = T + V$ y la energía cinética T no puede ser negativa: $T \geq 0$. Por tanto, $E - V = T \geq 0$ y $V \leq E$. La energía potencial V es función de la posición, y una partícula clásica está confinada en la región del espacio en la que $V \leq E$, es decir donde la energía potencial no supera a la energía total. En la Figura 4.4, la línea horizontal marcada con la E es la energía del oscilador armónico, y la curva parabólica es la energía potencial $\frac{1}{2}kx^2$. Para las regiones en las que $x < -a$ y $x > a$ tenemos $V > E$, y estas regiones están ***clásicamente prohibidas***. La ***región clásicamente permitida*** $-a \leq x \leq a$ en la Figura 4.4 es aquella en la que $V \leq E$.

En mecánica cuántica, las funciones de onda estacionarias no son funciones propias de $\hat{T}$ o $\hat{V}$ y no es posible asignar valores definidos a T o V para una estado estacionario. En lugar de las ecuaciones clásicas, $E = T + V$ y $T \geq 0$, en mecáncia cuántica tenemos que $E = \langle T\rangle + \langle V\rangle$ (Problema 6.29) y $\langle T\rangle \geq 0$ (Problema 7.5), de modo que $\langle V\rangle \leq E$, pero no podemos escribir $V \leq E$. Existe cierta probabilidad por tanto de encontrar a la partícula en las regiones clásicamente prohibidas, en las que $V > E$.

Al decir que la partícula puede encontrarse fuera de la región permitida clásicamente podría parecer que estamos permitiendo que la partícula tenga una energía cinética negativa. No hay en realidad paradoja alguna en esto desde el punto de vista mecanocuántico. Para comprobar que la partícula está en la región prohibida clásicamente debemos medir su posición, y esta medida cambia el estado del sistema (Secciones 1.3 y 1.4). La interacción del oscilador con el aparato de medida

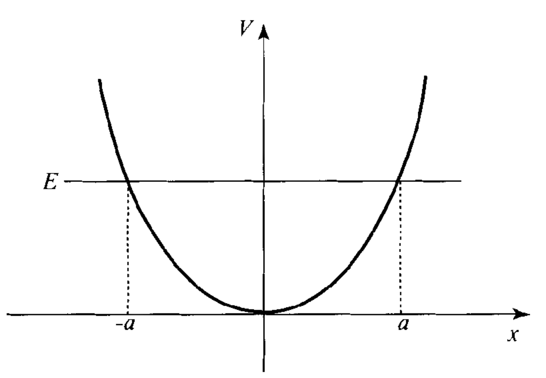


FIGURA 4.4 Las regiones permitidas ($-a \leq x \leq a$) y prohibidas ($x < -a$ y $x > a$) clásicamente del oscilador armónico.

da lugar a una transferencia de energía al oscilador suficiente como para que éste se encuentre en la región prohibida clásicamente. Una medida precisa de x introduce una gran incertidumbre en el momento y, por tanto, en la energía cinética. La penetración en las regiones clásicamente prohibidas ha sido analizada anteriormente en las Secciones 2.4 y 2.5.

Para un estado estacionario del oscilador armónico, $E = (v + \frac{1}{2})h\nu$ y $V = \frac{1}{2}kx^2 = 2\pi^2\nu^2mx^2$, de modo que la región permitida clásicamente, donde $V < E$, es aquella en la que $2\pi^2\nu^2mx^2 \leq (v + \frac{1}{2})h\nu$, lo que da $x^2 \leq (v + \frac{1}{2})h/2\pi^2\nu m = (2v + 1)/\alpha$, donde $\alpha \equiv 2\pi\nu m/h$ [Ecuación (4.33).] La región permitida clásicamente para el oscilador armónico es aquella en la que $-(2v + 1)^{1/2} \leq \alpha^{1/2}x \leq (2v + 1)^{1/2}$.

Como se observa en la Figura 4.3, ψ oscila en la región permitida clásicamente y tiende exponencialmente a cero en la región prohibida clásicamente. Ya hemos visto anteriormente este tipo de comportamiento en la partícula en un pozo de potencial rectangular (Sección 2.4).

La Figura 4.3 muestra que conforme vamos hacia estados con energías más altas del oscilador armónico, los máximos de ψ y $|\psi|^2$ se alejan cada vez más del origen. Puesto que la función de potencial $V = \frac{1}{2}kx^2$ aumenta al alejarnos del origen, la energía potencial promedio $\langle V \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 V dx$ aumenta también con el número cuántico. La energía cinética promedio viene dada por $\langle T \rangle = -(\hbar^2/2m) \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*\psi'' dx$. Integrando por partes se obtiene (Problema 7.5b) $\langle T \rangle = (\hbar^2/2m) \int_{-\infty}^{\infty} |d\psi/dx|^2 dx$. El mayor número de nodos en los estados con números cuánticos elevados da lugar a una variación más rápida de ψ, lo que hace que $\langle T \rangle$ aumente con el número cuántico.

4.3 VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS

En la Sección 13.1 veremos que, en muy buena aproximación, se pueden tratar por separado los movimientos de los electrones y los movimientos de los núcleos en una molécula. (Esto es debido a la masa, considerablemente mayor, de los núcleos.) Para ello se supone, primero, que los núcleos se mantienen en posiciones estacionarias y se resuelve la ecuación de Schrödinger para la energía electrónica U. (U incluye también la energía de repulsión nuclear.) En el caso de una molécula diatómica (dos átomos), la energía electrónica U depende de la distancia R entre los núcleos, $U = U(R)$, y la representación de U frente a R da una curva que tiene el aspecto característico que se muestra en la Figura 13.1.

Después de determinar $U(R)$, se resuelve la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear utilizando $U(R)$ como energía potencial de los núcleos. Para una molécula diatómica, la ecuación de Schrödinger nuclear es una ecuación de dos partículas. En la Sección 6.3 veremos que, cuando la energía potencial de un sistema de dos partículas depende solamente de la distancia entre las partículas, la energía del sistema es la suma de (a) la energía cinética del movimiento traslacional del sistema como un todo a través del espacio y (b) la energía del movimiento relativo interno de las partículas. Además se da que la expresión clásica para la energía del movimiento interno de dos partículas es igual a la suma de la energía potencial de interacción entre las partículas y la energía cinética de una partícula hipotética cuya masa es $m_1m_2/(m_1 + m_2)$ (donde m_1 y m_2 son las masas de las partículas), y cuyas coordenadas son las coordenadas de una partícula respecto a la otra. La cantidad $m_1m_2/(m_1 + m_2)$ se denomina ***masa reducida*** μ.

El movimiento interno de una molécula diatómica se compone del movimiento de ***vibración***, correspondiente al cambio de la distancia R entre los núcleos, y el movimiento de ***rotación***, correspondiente al cambio en la orientación espacial de la línea que une los núcleos. Es posible normalmente tratar por separado los movimientos vibracional y rotacional. En la Sección 6.4 obtendremos los niveles de energía rotacionales. Aquí consideraremos los niveles de energía vibracionales.

La ecuación de Schrödinger para el movimiento vibracional de una molécula diatómica contiene el operador energía cinética para la partícula hipotética de masa $\mu = m_1m_2/(m_1+m_2)$ y el término de energía potencial dado por $U(R)$. Si hacemos coincidir el origen de coordenadas con el mínimo

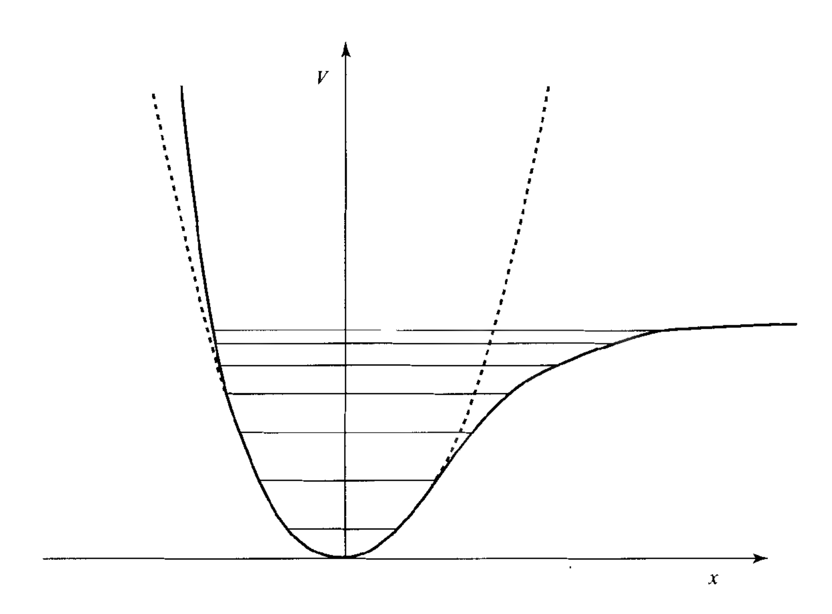


FIGURA 4.5 Energía potencial para la vibración de una molécula diatómica (línea continua) y para un oscilador armónico (línea a trazos). También se muestran los niveles de energía vibracionales enlazantes de la molécula diatómica. Al contrario que un oscilador armónico, una molécula diatómica tiene un número finito de niveles vibracionales enlazantes.

de la curva U representada en la Figura 13.1 y situamos el cero de energía potencial en la energía de dicho mínimo, entonces la parte inferior de la curva $U(R)$ prácticamente coincide con la curva de energía potencial de un oscilador armónico, con la constante de fuerza apropiada k (*véase* Figura 4.5 y problema 4.28). El mínimo de la curva $U(R)$ corresponde a la ***distancia de equilibrio*** R_e entre los núcleos. En la Figura 4.5, la variable x representa la desviación de la distancia internuclear desde su valor de equilibrio: $x \equiv R - R_e$.

La constante de fuerza armónica k en la Ecuación (4.28) viene dada por como $k = d^2V/dx^2$, y la curva del oscilador armónico coincide prácticamente con la curva $U(R)$ en $R - R_e$, de modo que la constante de fuerza molecular es $k = d^2U/dR^2{}_{R=R_e}$ (*véase* también Problema 4.28). Las diferencias en la masa de los núcleos apenas afectan a la curva de energía electrónica $U(R)$, de modo que las diferentes especies isotópicas de la misma molécula tienen prácticamente la misma constante de fuerza k.

Cabe esperar, pues, que los niveles de energía vibracionales E_{vib} de una molécula diatómica puedan aproximarse razonablemente bien mediante los niveles de energía vibracionales del oscilador armónico; las Ecuaciones (4.47) y (4.25) dan

$$E_{\text{vib}} \approx (v + \tfrac{1}{2})h\nu_e\,, \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \qquad \textbf{(4.60)*}$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\,, \qquad k = \left.\frac{d^2U}{dR^2}\right|_{R=R_e} \qquad \textbf{(4.61)*}$$

donde ν_e es la denominada ***frecuencia vibracional de equilibrio*** (o ***armónica***). Esta aproximación es mejor para los niveles vibracionales más bajos. Conforme aumenta v, los núcleos pasan más tiempo en las regiones alejadas del punto de equilibrio. En dichas regiones la energía potencial se desvía apreciablemente de la del oscilador armónico y la aproximación armónica, por tanto,

empeora. En lugar de estar equiespaciados, los niveles vibracionales de una molécula diatómica se van acercando más y más conforme aumenta v (Figura 4.5) y finalmente la energía vibracional se hace lo suficientemente grande como para provocar la disociación de la molécula diatómica en sus átomos, que dejan de estar enlazados entre sí. Al contrario que el oscilador armónico, una molécula diatómica tiene un número finito de niveles vibracionales enlazantes. Una expresión más precisa para la energía vibracional molecular, que incorpora la anarmonicidad de las vibraciones, es la siguiente

$$E_{\text{vib}} = (v + \tfrac{1}{2})h\nu_e - (v + \tfrac{1}{2})^2 h\nu_e x_e \qquad (4.62)$$

donde la ***constante de anarmonicidad*** $\nu_e x_e$ es positiva en prácticamente todos los casos.

Utilizando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se encuentra (Sección 9.10) que cuando una molécula diatómica se expone a la radiación electromagnética, las transiciones vibracionales más probables son aquellas en las que v cambia en ± 1. Además, para que tenga lugar la absorción o la emisión de radiación electromagnética, el movimiento vibracional debe provocar un cambio en el momento dipolar de la molécula. De aquí que las moléculas diatómicas homonucleares (tales como H_2 o N_2) no puedan sufrir transiciones entre niveles vibracionales mediante absorción o emisión de radiación. (Tales transiciones pueden ocurrir mediante colisiones intermoleculares.) El uso combinado de la relación $E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}} = h\nu$, la Ecuación aproximada (4.60) y la ***regla de selección*** $\Delta v = 1$ para la absorción de radiación, muestra que para una molécula diatómica heteronuclear con frecuencia vibracional ν_e la absorción más intensa de luz se produce a la frecuencia ν_{luz} dada aproximadamente por

$$\nu_{\text{luz}} = (E_2 - E_1)/h \approx [(v_2 + \tfrac{1}{2})h\nu_e - (v_1 + \tfrac{1}{2})h\nu_e]/h = (v_2 - v_1)\nu_e = \nu_e \qquad (4.63)$$

Los valores de k y de μ en la Ecuación (4.61) para moléculas diatómicas son tales que ν_{luz} se encuentra habitualmente en la región infrarroja del espectro. Las transiciones con $\Delta v = 2, 3, \ldots$ (denominadas ***sobretonos***) también ocurren, pero son mucho más débiles que las de absorción con $\Delta v = 1$.

La utilización de la más precisa Ecuación (4.62) da (Problema 4.25)

$$\nu_{\text{luz}} = \nu_e - 2\nu_e x_e (v_1 + 1) \qquad (4.63)$$

donde v_1 es el número cuántico del nivel más bajo y $\Delta v = 1$.

Las poblaciones relativas de dos niveles de energía moleculares vienen dadas por la ***ley de distribución de Boltzmann*** (*véase* cualquier texto de Química Física) como

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{-(E_i - E_j)/kT} \qquad \textbf{(4.64)*}$$

donde los niveles de energía i y j tienen energías E_i y E_j degeneraciones g_i y g_j, y están poblados con N_i y N_j moléculas, y donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Para un nivel no degenerado, $g_i = 1$.

La magnitud de $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$ es tal que para moléculas diatómicas ligeras (por ejemplo, H_2, HCl, CO) solamente el nivel $v = 0$ está poblado significativamente a temperatura ambiente. Para moléculas diatómicas pesadas (por ejemplo, I_2), la población significativa a temperatura ambiente se extiende a uno o más niveles vibracionales excitados.

El espectro de absorción vibracional de una molécula diatómica polar está formado por una banda $v = 0 \rightarrow 1$, bandas de sobretono mucho más débiles ($v = 0 \rightarrow 2, 0 \rightarrow 3, \ldots$) y, si hay niveles con $v > 0$ suficientemente poblados, ***bandas calientes*** tales como $v = 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$. Cada banda asociada a una transición vibracional particular consiste en varias líneas finamente espaciadas,

que a su vez están asociadas a los diferentes cambios que se producen en los estados rotacionales simultáneamente con el cambio del estado vibracional; cada línea es, pues, el resultado de una transición de vibración-rotación.

La unidad SI para las frecuencias espectroscópicas es el ***hertzio*** (Hz), definido como 1 Hz $\equiv$ 1 s^{-1}. Se utilizan frecuentemente los múltiplos tales como el megahertzio (MHz) igual a 10^6 Hz y el gigahertzio (GHz) igual a 10^9 Hz. Las líneas de absorción infrarrojas se especifican normalmente mediante su ***número de ondas*** $\tilde{\nu}$, que se define de la forma

$$\tilde{\nu} \equiv 1/\lambda = \nu/c \tag{4.65}$$

donde λ es la longitud de onda en el vacío.

En la aproximación del oscilador armónico, los niveles de energía mecanocuánticos de una molécula poliatómica vienen dados por $E_{\text{vib}} = \sum_i (v_i + \frac{1}{2})h\nu_i$, donde ν_i son las frecuencias de los modos normales de vibración de la molécula y v_i es el número cuántico vibracional de i-ésimo modo normal. Cada v_i toma los valores 0,1,2,..., independientemente de los valores de los otros números cuánticos vibracionales. Una molécula lineal con n átomos tiene $3n - 5$ modos normales; una molécula no lineal tiene $3n - 6$ modos normales (***véase*** Levine, Molecular Spectroscopy, Capítulo 6 para más detalles).

Para calcular la masa reducida μ en la Ecuación (4.61), son necesarias las masas de las especies isotópicas. En la Tabla A.3 del Apéndice se dan algunas masas isotópicas relativas.

EJEMPLO La banda infrarroja más fuerte de la molécula de $^{12}C^{16}O$ aparece a $\tilde{\nu} = 2143\ \text{cm}^{-1}$. Obtenga la constante de fuerza de esta molécula. Indique las aproximaciones realizadas.

La banda infrarroja más fuerte corresponde a la transición $v = 0 \to 1$. Aproximamos la vibración molecular como la de un oscilador armónico. Según la Ecuación (4.63), la frecuencia vibracional molecular de equilibrio es aproximadamente

$$\nu_e \approx \nu_{\text{luz}} = \tilde{\nu}c = (2143\ \text{cm}^{-1})(2.9979 \times 10^{10}\ \text{cm/s}) = 6.424 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}$$

Para relacionar k con ν_e en la Ecuación (4.61) necesitamos la masa reducida $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$. Un mol de ^{12}C tiene una masa de 12 g y contiene un número de Avogadro de átomos. De ahí que la masa de un átomo de ^{12}C sea (12g)/(6.02214$\times 10^{23}$). La masa reducida y la constante de fuerza valen

$$\mu = \frac{12(15.9949)\ \text{g}}{27.9949} \frac{1}{6.02214 \times 10^{23}} = 1.1385 \times 10^{-23}\ \text{g}$$

$$k = 4\pi^2\nu_e^2\mu = 4\pi^2(6.424 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1})^2(1.1385 \times 10^{-26}\ \text{kg}) = 1855\ \text{N/m}$$

4.4 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO UNIDIMENSIONAL

El método de Numerov. Hemos resuelto la ecuación de Schrödinger de forma exacta para la partícula en la caja y para el oscilador armónico. Para muchas funciones de energía potencial $V(x)$, la ecuación de Schrödinger unidimensional de una partícula no puede resolverse sin embargo de forma exacta. En esta sección se presenta un método numérico para la resoluciórn mediante computador de la ecuación de Schrödinger unidimensional de una partícula, que permite obtener de forma precisa los valores propios y las funciones propias de estados enlazantes para una función de potencial arbitraria $V(x)$. El método que usamos es el ***método de Numerov***, llamado así por el astrónomo ruso que lo desarrollo en los años veinte.

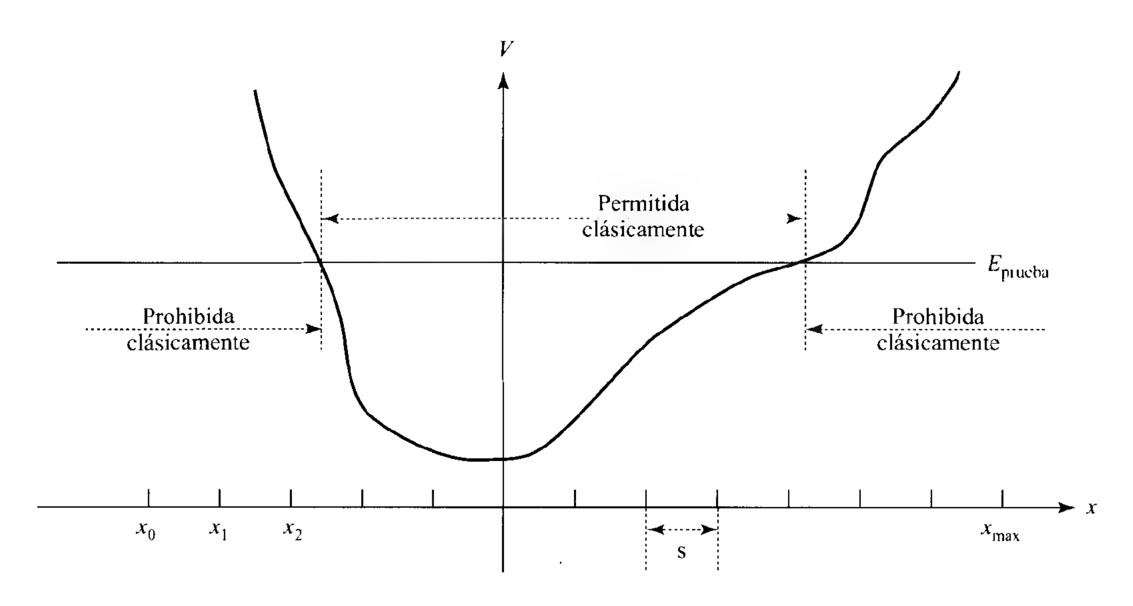


FIGURA 4.6 V versus x para una partícula en un sistema unidimensional.

La serie de Taylor [Ecuación (4.90) del Problema 4.1] para una función $f(x)$ viene dada por $f(x) = f(a) + f'(a)(x-a)^1/1! + f''(a)(x-a)^2/2! + \cdots$. Llamemos x_n al punto $x = a$ (es decir, $x_n \equiv a$) y s a la distancia $x - a$; tenemos así $s \equiv x - a \equiv x - x_n$, de modo que $x = x_n + s$. La serie de Taylor (4.90) se transforma entonces en

$$f(x_n + s) = f(x_n) + f'(x_n)s + \tfrac{1}{2}f''(x_n)s^2 + \tfrac{1}{6}f'''(x_n)s^3 + \tfrac{1}{24}f^{(\mathrm{iv})}(x_n)s^4 + \tfrac{1}{120}f^{(\mathrm{v})}(x_n)s^5 + \cdots$$

Reemplazando s por $-s$ en esta ecuación obtenemos

$$f(x_n - s) = f(x_n) - f'(x_n)s + \tfrac{1}{2}f''(x_n)s^2 - \tfrac{1}{6}f'''(x_n)s^3 + \tfrac{1}{24}f^{(\mathrm{iv})}(x_n)s^4 - \tfrac{1}{120}f^{(\mathrm{v})}(x_n)s^5 + \cdots$$

y sumando las dos últimas ecuaciones nos queda

$$f(x_n + s) + f(x_n - s) \approx 2f(x_n) + f''(x_n)s^2 + \tfrac{1}{12}f^{(\mathrm{iv})}(x_n)s^4 \tag{4.66}$$

donde hemos despreciado los términos correspondientes a la potencia s^6 y superiores. Esta aproximación es buena si s es pequeña. Para resolver la ecuación de Schrödinger numéricamente, dividimos el eje x en pequeños intervalos de longitud s (Figura 4.6). Los puntos $x_n - s$, x_n y $x_n + s$ son entonces los puntos límite de los intervalos adyacentes y podemos renombrar los términos como sigue

$$f_{n-1} \equiv f(x_n - s), \qquad f_n \equiv f(x_n), \qquad f_{n+1} \equiv f(x_n + s) \tag{4.67}$$

La Ecuación (4.66) se escribe de la forma

$$f_{n+1} \approx -f_{n-1} + 2f_n + f_n''s^2 + \tfrac{1}{12}f_n^{(\mathrm{iv})}s^4 \tag{4.68}$$

y reemplazando aquí f por la función de onda ψ obtenemos

$$\psi_{n+1} \approx -\psi_{n-1} + 2\psi_n + \psi_n''s^2 + \tfrac{1}{12}\psi_n^{(\mathrm{iv})}s^4 \tag{4.69}$$

La notación utilizada no debe confundirnos. Los subíndices $n-1$, n y $n+1$ no indican diferentes estados, sino diferentes valores de una función de onda particular ψ y de las derivadas de la misma,

en los puntos del eje x separados por el intervalo s. El subíndice n significa que las funciones se evalúan en el punto x_n [Ecuación (4.67)].

Para usar la Ecuación (4.69) necesitamos ψ'' y $\psi^{(iv)}$. La ecuación de Schrödinger $-(\hbar^2/2m)$ $d^2\psi/dx^2 + V\psi = E\psi$ permite despejar ψ'' de la forma

$$\psi'' = m\hbar^{-2}[2V(x) - 2E]\,\psi$$

$$\psi'' = G\psi \tag{4.70}$$

$$G \equiv m\hbar^{-2}[2V(x) - 2E] \tag{4.71}$$

Para obtener $\psi_n^{(iv)}s^4$, que aparece en la Ecuación (4.69), reemplazamos f en la Ecuación (4.68) por ψ'' y multiplicamos la ecuación resultante por s^2, lo que da

$$\psi''_{n+1}s^2 \approx -\psi''_{n-1}s^2 + 2\psi''_n s^2 + \psi_n^{(iv)}s^4 + \tfrac{1}{12}\psi_n^{(vi)}s^6 \tag{4.72}$$

Despreciamos el término en s^6 en esta ecuación, puesto que ya lo hemos despreciado en ecuaciones anteriores. Despejando $\psi_n^{(iv)}s^4$ de la Ecuación (4.72) obtenemos

$$\psi_n^{(iv)}s^4 \approx \psi''_{n+1}s^2 + \psi''_{n-1}s^2 - 2\psi''_n s^2 \tag{4.73}$$

y sustituyendo la ecuación de Schrödinger $\psi'' = G\psi$ [Ecuación (4.70)] en la ecuación anterior nos queda

$$\psi_n^{(iv)}s^4 \approx G_{n+1}\psi_{n+1}s^2 + G_{n-1}\psi_{n-1}s^2 - 2G_n\psi_n s^2 \tag{4.74}$$

Sustituyendo ahora la Ecuación (4.70) para ψ''_n y la (4.74) para $\psi_n^{(iv)}s^4$ en la Ecuación (4.69) obtenemos

$$\psi_{n+1} \approx -\psi_{n-1} + 2\psi_n + G_n\psi_n s^2 + \tfrac{1}{12}[G_{n+1}\psi_{n+1}s^2 + G_{n-1}\psi_{n-1}s^2 - 2G_n\psi_n s^2]$$

Despejando de aquí ψ_{n+1} llegamos al resultado final

$$\psi_{n+1} \approx \frac{2\psi_n - \psi_{n-1} + 5G_n\psi_n s^2/6 + G_{n-1}\psi_{n-1}s^2/12}{1 - G_{n+1}s^2/12} \tag{4.75}$$

donde $G = m\hbar^{-2}(2V - 2E)$ [Ecuación (4.71)]. La Ecuación (4.75) nos permite calcular ψ_{n+1}, el valor de ψ en el punto $x_n + s$, conociendo ψ_n y ψ_{n-1}, los valores de ψ en los dos puntos precedentes x_n y $x_n - s$.

¿Cómo se utiliza la Ecuación (4.75) para resolver la ecuación de Schrödinger? Primero damos un valor aproximado de prueba E_{prueba} al valor propio de la energía. Partimos de un punto x_0 que esté bien dentro de la región clásicamente prohibida de la izquierda (Figura 4.6), en la que ψ toma un valores muy pequeños, y aproximamos ψ por cero en dicho punto: $\psi_0 \equiv \psi(x_0) = 0$. Escogemos también un punto x_{max} bien metido en la región clásicamente prohibida de la derecha, donde ψ también es muy pequeña y exigimos que $\psi(x_{\text{max}}) = 0$. Seleccionamos un valor pequeño para el intervalo s entre puntos sucesivos y damos algún valor pequeño como 0.0001 a ψ en el punto $x_0 + s$: $\psi_1 = \psi(x_1) \equiv \psi(x_0 + s) = 0.0001$. El valor de ψ_1 no va a influir en el cálculo de los valores propios. Si utilizásemos 0.001 en lugar de 0.0001 para ψ_1 simplemente obtendríamos, de acuerdo con la Ecuación (4.75), todos los valores de ψ en los sucesivos puntos multiplicados por 10 (Problema 4.41), y esto no afectaría a los valores propios [*véase* el ejemplo que sigue a la Ecuación (3.14)], ya que la función de onda puede normalizarse después de determinar cada valor propio (como hicimos con la partícula en la caja y con el oscilador armónico).

Una vez escogidos los valores de ψ_0 y de ψ_1, utilizamos la Ecuación (4.75) con $n = 1$ para obtener $\psi_2 \equiv \psi(x_2) = \psi(x_1 + s)$, calculando los valores de G con E_{prueba}. A continuación obtenemos ψ_3

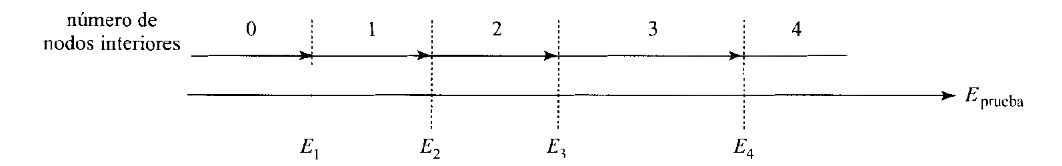


FIGURA 4.7 Número de nodos de la solución del método de Numerov en función de la energía E_{prueba}.

tomando $n = 2$ en la Ecuación (4.75) y ψ_4 tomando $n = 3$ en dicha ecuación, y así sucesivamente hasta llegar a x_{max}. Si E_{prueba} no es igual o no tiene un valor muy cercano a uno de los valores propios, ψ no será cuadráticamente integrable y $|\psi(x_{\text{max}})|$ tomará un valor muy grande. Si $\psi(x_{\text{max}})$ no tiene un valor cercano a cero, hemos de empezar de nuevo en x_0 y repetir el proceso con un nuevo valor de E_{prueba}. El proceso se repite hasta que encontremos una E_{prueba} que haga que $\psi(x_{\text{max}})$ sea prácticamente igual a cero, en cuyo caso E_{prueba} coincide con uno de los valores propios. La forma sistemática de localizar los valores propios consiste en contar los nodos de las funciones de onda ψ obtenida con E_{prueba}. Recordemos (Sección 4.2) que el número de nodos interiores en un problema unidimensional es cero para el estado fundamental, 1 para el primer estado excitado, y así sucesivamente. Sean E_1, E_2, E_3,... las energías de los estados fundamental, primero excitado, segundo excitado, etc., respectivamente. Si ψ_{prueba} no tiene nodos entre x_0 y x_{max}, entonces E_{prueba} es menor que o igual a E_1; si ψ_{prueba} tiene un nodo interior, entonces E_{prueba} está entre E_1 y E_2, etc. (Figura 4.7). Más adelante daremos algunos ejemplos.

Variables adimensionales. El método de Numerov requiere que demos valores aproximados de prueba a la energía E. ¿Cual debe ser el orden de magnitud de estos valores: 10^{-20}J, 10^{-15}J,...? Para responder a esta pregunta reescribimos la ecuación de Schrödinger usando variables adimensionales, tomando el oscilador armónico como ejemplo.

El oscilador armónico tiene $V = \frac{1}{2}kx^2$ y la ecuación de Schrödinger correspondiente contiene tres constantes k, m y $\hbar$. Queremos encontrar una energía reducida adimensional E_r y una coordenada x reducida adimensional x_r, magnitudes que definimos como sigue

$$E_r \equiv E/A, \qquad x_r \equiv x/B \tag{4.76}$$

donde la constante A es una combinación de k, m y $\hbar$ con dimensiones de energía, y la constante B es una combinación similar con dimensiones de longitud. Las dimensiones de energía son masa $\times$ longitud^2 $\times$ tiempo^{-2}, lo que expresamos como

$$[E] = \text{ML}^2\text{T}^{-2} \tag{4.77}$$

donde los corchetes en torno a E denotan dimensiones, y donde M, L y T indican dimensiones de masa, longitud y tiempo, respectivamente. La Ecuación $V = \frac{1}{2}kx^2$ muestra que k tiene dimensiones de energía $\times$ longitud^{-2}, y la Ecuación (4.77) da $[k]$=MT^{-2}. Las dimensiones de $\hbar$ son energía $\times$ tiempo, así que tenemos

$$[m] = \text{M}, \qquad [k] = \text{MT}^{-2}, \qquad [\hbar] = \text{ML}^2\text{T}^{-1} \tag{4.78}$$

Las dimensiones de A y B en la Ecuación (4.76) son de energía y longitud, respectivamente, de modo que

$$[A] = \text{ML}^2\text{T}^{-2}, \qquad [B] = \text{L} \tag{4.79}$$

Hagamos $A = m^a k^b \hbar^c$, donde a, b y c son potencias que se determinan imponiendo la condición de que las dimensiones de A sean $\mathrm{ML^2T^{-2}}$. Tenemos

$$[A] = [m^a k^b \hbar^c] = \mathrm{M}^a(\mathrm{MT}^{-2})^b(\mathrm{ML}^2\mathrm{T}^{-1})^c = \mathrm{M}^{a+b+c}\mathrm{L}^{2c}\mathrm{T}^{-2b-c} \tag{4.80}$$

Comparando los exponentes de las Ecuaciones (4.79) y (4.80) obtenemos

$$a + b + c = 1, \qquad 2c = 2, \qquad -2b - c = -2$$

y resolviendo estas ecuaciones nos queda $c = 1$, $b = \frac{1}{2}$ y $a = -\frac{1}{2}$. Por tanto

$$A = m^{-1/2}k^{1/2}\hbar \tag{4.81}$$

Sea $B = m^d k^e \hbar^f$. Las Ecuaciones (4.78) y (4.79) dan entonces

$$[B] = [m^d k^e \hbar^f] = \mathrm{M}^d(\mathrm{MT}^{-2})^e(\mathrm{ML}^2\mathrm{T}^{-1})^f = \mathrm{M}^{d+e+f}\mathrm{L}^{2f}\mathrm{T}^{-2e-f} = \mathrm{L}$$

$$d + e + f = 0, \qquad 2f = 1, \qquad -2e - f = 0$$

$$f = \tfrac{1}{2}, \qquad e = -\tfrac{1}{4}, \qquad d = -\tfrac{1}{4}$$

$$B = m^{-1/4}k^{-1/4}\hbar^{1/2} \tag{4.82}$$

Usando las Ecuaciones (4.76), (4.81) y (4.82) obtenemos que las variables reducidas para el oscilador armónico son

$$E_r = E/m^{-1/2}k^{1/2}\hbar, \qquad x_r = x/m^{-1/4}k^{-1/4}\hbar^{1/2} \tag{4.83}$$

Usando $k^{1/2} = 2\pi\nu m^{1/2}$ [Ecuación (4.25)] para eliminar k de la Ecuación (4.83) y recordando la definición de $\alpha \equiv 2\pi\nu m/\hbar$ [Ecuación (4.33)], obtenemos las expresiones alternativas

$$E_r = E/h\nu, \qquad x_r = \alpha^{1/2}x \tag{4.84}$$

Puesto que $|\psi(x)|^2 dx$ es una probabilidad, y las probabilidades son adimensionales, la función normalizada $\psi(x)$ debe tener dimensiones de longitud$^{-1/2}$. Podemos definir pues una función de onda normalizada reducida ψ_r que sea adimensional. Según la Ecuación (4.79), B tiene dimensiones de longitud, de modo que $B^{-1/2}$ tiene unidades de longitud$^{-1/2}$. Por tanto

$$\psi_r = \psi/B^{-1/2} \tag{4.85}$$

A partir de las Ecuaciones (4.76), (4.85) y de la integral $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$, se deduce que ψ_r satisface también la condición de normalización $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_r|^2 dx_r = 1$.

Reescribimos ahora la ecuación de Schrödinger en términos de las variables reducidas x_r, ψ_r y E_r. Tenemos

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{d^2}{dx^2}B^{-1/2}\psi_r = B^{-1/2}\frac{d}{dx}\frac{d\psi_r}{dx} = B^{-1/2}\frac{d}{dx}\frac{d\psi_r}{dx_r}\frac{dx_r}{dx} = B^{-1/2}\frac{d(d\psi_r/dx_r)}{dx_r}\frac{dx_r}{dx}\frac{dx_r}{dx}$$

$$= B^{-5/2}\frac{d^2\psi_r}{dx_r^2} \tag{4.86}$$

ya que $dx_r/dx = B^{-1}$ [Ecuación (4.76)]. Sustituyendo las Ecuaciones (4.76) y (4.86) en la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico $-(\hbar^2/2m)(d^2\psi/dx^2) + V\psi = E\psi$ obtenemos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}B^{-5/2}\frac{d^2\psi_r}{dx_r^2} + \frac{1}{2}kx_r^2B^2B^{-1/2}\psi_r = AE_rB^{-1/2}\psi_r$$

Dividiendo $B^{-1/2}$ y sustituyendo A y B según las expresiones (4.81) y (4.82) nos queda

$$-\frac{\hbar^2}{2m} m^{1/2}k^{1/2}\hbar^{\ 1}\frac{d^2\psi_r}{dx_r^2} + \frac{1}{2}kx_r^2 m^{-1/2}k^{\ 1/2}\hbar\psi_r = m^{\ 1/2}k^{1/2}\hbar E_r\psi_r$$

$$\frac{d^2\psi_r}{dx_r^2} = (x_r^2 - 2E_r)\psi_r \tag{4.87}$$

$$\psi_r'' - G_r\psi_r \qquad \text{donde} \quad G_r \equiv x_r^2 - 2E_r \tag{4.88}$$

Una vez reducida la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico a la forma (4.87), en la que aparecen solamente variables reducidas, es de esperar que el valor propio de energía más bajo sea del orden de magnitud de la unidad.

La ecuación de Schrödinger del oscilador armónico reducida (4.88) tiene la misma forma que la Ecuación (4.70), de modo que podemos usar en ella la formula de Numerov (4.75) reemplazando ψ, G y s por ψ_r, G_r y s_r, respectivamente, donde, como en la Ecuación (4.76), $s_r \equiv s/B$.

Después de obtener los valores númericos de las energías reducidas E_r, las energías E se calculan usando las Ecuaciones (4.83) y (4.84).

Elección de $x_{r,0}$, $x_{r,max}$ y s_r. Necesitamos ahora escoger los valores inicial y final de x_r y el valor del intervalo s_r entre puntos adyacentes. Supongamos que queremos obtener todos los valores propios y funciones propias del oscilador armónico con una energía reducida $E_r \leq 5$. Si comenzamos a buscar las soluciones en la región clásicamente prohibida de la izquierda, hemos de localizar primero las regiones clásicamente prohibidas para $E_r = 5$. Los límites entre las regiones clásicamente permitidas y prohibidas vienen dados por $E_r = V_r$. De la primera de las Ecuaciones (4.83) obtenemos para la energía potencial reducida

$$V_r = \frac{V}{m^{-1/2}k^{1/2}\hbar} = \frac{\frac{1}{2}kx^2}{m^{\ 1/2}k^{1/2}\hbar} = \frac{\frac{1}{2}k^{1/2}x_r^2 m^{-1/2}k^{\ 1/2}\hbar}{m^{\ 1/2}\hbar} = \tfrac{1}{2}x_r^2$$

donde hemos usado la Ecuación (4.83) para x_r. Así, $E_r = V_r$ se transforma en $5 = \frac{1}{2}x_r^2$, y la región clásicamente permitida para $E_r = 5$ es aquella que va desde $x_r = -(10)^{1/2} = -3.16$ a $+3.16$. Para $E_r < 5$, la región clásicamente permitida es más pequeña. Para buscar la solución partimos de un punto que esté bien dentro en la región clásicamente prohibida de la izquierda, donde ψ es muy pequeña, y terminamos en un punto bien dentro de la región clásicamente prohibida de la derecha. La región clásicamente prohibida de la izquierda acaba en $x_r - -3.16$ para $E_r = 5$, así que podemos comenzar razonablemente en $x_r = 5$. [Comenzar demasiado lejos en la región clásicamente prohibida puede dar en ocasiones problemas (*véase* más adelante), de modo que es necesario cierto trabajo de prueba y error para escoger adecuadamente el punto inicial.] Puesto que v es simétrica, terminamos en el punto $x_r = 5$.

Para conseguir una precisión razonable es necesario usar un mínimo de 100 puntos, lo que da un valor de $s_r = 0.1$. Como resulta evidente en el desarrollo del método de Numerov, s_r debe ser muy pequeña, así que una regla razonable consiste en no tomar valores para s_r que sean mayores que 0.1.

Si, como ocurre con frecuencia, $V \to \infty$ cuando $x \to \pm\infty$, entonces al comenzar la búsqueda de las soluciones demasiado dentro de la región clásicamente prohibida, el denominador $1 \cdot G_{n+1}s^2/12$ en la fórmula de Numerov (4.75) puede hacerse negativo. Tenemos que $G_r = 2V_r - 2E_r$, y si empezamos en un punto x_0 en el que V_r sea extremadamente grande, G_r en dicho punto podría ser lo suficientemente grande como para hacer que el denominador de Numerov fuese negativo. El método fallaría entonces. Estamos dando a ψ_0 el valor cero y a ψ_1 un número positivo. La formula de Numerov (4.75) muestra

TABLA 4.1 Programa BASIC para la solución de la ecuación de Schrödinger unidimensional mediante el método de Numerov

```
10   DIM X#(1500), G#(1500), P#(1500)
15   INPUT "Xr0"; X#(0): INPUT "Sr"; S#
25   INPUT "número de intervalos";M
30   INPUT "Er (introduzca 1E15 para salir)";E#
33   IF E#>1E14 THEN STOP
35   NN=0; P#(0)=0:P#(1)=0.0001
50   X#(1)=X#(0)+S#
55   G#(0)=X#(0)^2-2*E#:G#(1)=X#(1)^2-2*E#
65   SS#=S#^2/12
70   FOR I=1 TO M-1
75   X#(I+1)=X#(I)+S#:G#(I+1)=X#(I+1)^2-2*E#
85   P#(I+1)=(-P#(I-1)+2*P#(I)+10*G#(I)*P#(I)*SS#+G#(I-1)*P#(I-1)*SS#)/(1-G#(I+1)*SS#)
90   IF P#(I+1)*P#(I)<0 THEN NN=NN+1
95   NEXT I
100  PRINT "Er=";E#"Nodos=";NN;"Psir(XM)=";P#(M)
105  GOTO 30
```

que si el denominador es negativo, entonces ψ_2 será negativo, y habremos generado un nodo artificial para ψ entre x_1 y x_2. Por ejemplo, supongamos que $V = cx^8$, donde c es una constante, y que queremos determinar todos los valores propios E_r menores que 10. Tenemos en este caso que $V_r = x_r^8$, de modo que los límites de la región clásicamente permitida se extraen de la ecuación $x_r^8 = 10$, que da los valores $x_r \pm 1.33$. Podríamos entonces tomar $x_{r,0} = -3$, $x_{r,\max} = 3$ y $s_r = 0.05$. Haciéndolo así, obtenemos que ψ oscila entre valores positivos y negativos desde un punto al siguiente en las regiones comprendidas entre -3 y -2.65 y entre 2.65 y 3. En las regiones en las que V_r es mucho mayor que E_r, tenemos que $1 - G_r s_r^2/12 = 1 - (2V_r - 2E_r)s_r^2/12 \approx 1 - 2V_r s_r^2/12 = 1 - x_r^8 s_r^2/6$. El denominador es negativo cuando $1 - x_r^8 s_r^2/6 < 0$. Resolviendo la ecuación $1 - x_r^8(0.05)^2/6 = 0$ obtenemos $x_r = \pm 2.65$, de modo que más allá de estos puntos el denominador es negativo. Para conseguir que el método funcione en este problema podemos tomar el intervalo que va desde -2.5 hasta 2.5 con incrementos de 0.05 o disminuir el valor de s_r hasta 0.02.

Programa de computador para el método de Numerov. En la Tabla 4.1 se incluye un programa de computador en lenguaje BASIC en el que se usa el método de Numerov para la resolución de la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico. El carácter # en los nombres de las variables las identifica como variables en doble precisión. M es el número de intervalos entre $x_{r,0}$ y $x_{r,\max}$, y vale $(x_{r,\max} - x_{r,0})/s$. Las líneas 55 y 75 contienen dos veces la función de energía potencial, y deben modificarse si el problema no es el del oscilador armónico. Si hay un nodo entre dos valores sucesivos de x_r, entonces los valores de ψ_r en dichos puntos tendrán signos opuestos (*véase* Problema 4.33) y el contador de nodos NN en la instrucción de la línea 90 aumentará en una unidad.

Por ejemplo, supongamos que queremos determinar la energía del estado fundamental del oscilador armónico. El programa de la Tabla 4.1, con $s_r = 0.1$, $x_{r,0} = -5$ y M=100 da los siguientes resultados: el valor de prueba $E_r = 0$ da una función de onda sin nodos (NN=0), lo que nos indica (Figura 4.7) que la energía del estado fundamental $E_{r,1}$ está por encima de 0. Si probamos con 0.9 para E_r, obtenemos una función con un nodo, de modo que 0.9 está entre $E_{r,1}$ y $E_{r,2}$ (Figura

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Método de Numerov para la ecuación de Scnrödinger, V = 0.5kx^2								
2					Nodos=	0			
3	Er =	0	s=	0.1					
4									
5	xr	Gr	psir						
6									
7	-5	25	0						
8	-4.9	24.01	1.00E-04						
9	-4.8	23.04	0.000224	0					
10	-4.7	22.09	0.000401	0					
11	-4.6	21.16	0.000668	0					
12	-4.5	20.25	0.001078	0					
13	-4.4	19.36	0.001709	0					
14	-4.3	18.49	0.002675	0					
15	-4.2	17.64	0.004142	0					
16	-4.1	16.81	0.006348	0					
17	-4	16	0.009633	0					

FIGURA 4.8 Hoja de cálculo para la solución del método de Numerov del oscilador armónico.

4.7). De ahí que el estado fundamental E_r esté comprendido entre 0 y 0.9. Promediando estos dos valores probamos ahora con 0.45, lo que da una función sin nodos, por lo que 0.45 está por debajo de $E_{r,1}$. Promediando 0.45 y 0.9 obtenemos 0.675, que da una función con un nodo y el valor de la energía obtenido es por tanto demasiado alto. Promediando 0.675 y 0.45 obtenemos 0.5625, que da una función con un nodo y una energía de nuevo demasiado alta. Probamos a continuación con 0.50625 y así sucesivamente. Los resultados del programa muestran que conforme nos acercamos cada vez más al valor verdadero $E_{r,1}$, $\psi_r(5)$ se aproxima más a cero.

Utilización de una hoja de cálculo para resolver la ecuación de Schrödinger unidimensional. Una alternativa al programa de computador del método de Numerov es la hoja de cálculo. La mayoría de las facultades y escuelas universitarias tienen salas de computadores con hojas de cálculo disponibles.

Las direcciones que se dan a continuación constituyen la aplicación del método de Numerov a la resolución de la ecuación de Schrödinger para el oscilador armónico. Las direcciones se dan en el formato de la hoja de cálculo Excel. Dependiendo de la versión de Excel de la que se disponga, puede resultar necesario modificarlas ligeramente. También pueden usarse los programas Lotus 1-2-3 o Quattro Pro con las correspondientes modificaciones.

Cuando se arranca la hoja de cálculo, ésta abre una hoja en blanco. Las columnas de la hoja se identifican mediante letras A, B, C,... y las filas mediante números 1, 2, 3,... (*véase* Figura 4.8). Una celda en la hoja se localiza mediante su fila y su columna; por ejemplo, la celda de la parte superior izquierda es la A1. Para introducir algo en la celda primero hay que ***seleccionarla***, y una vez seleccionada queda enmarcada con un trazo grueso. Para seleccionar la celda hay que mover el ratón para que el puntero se sitúe sobre la celda deseada y entonces presionar el botón (de la izquierda) del ratón. Alternativamente, pueden utilizarse las teclas de flechas para moverse desde una celda hasta otra. Después de seleccionar la celda, hay que teclear lo que queremos introducir en ella y presionar Enter o cualquiera de la cuatro teclas de flechas.

Para empezar, introduzcamos un título (tal como Método de Numerov para la ecuación de Schrödinger, V=0.5kx^2) en la celda A1. Introduzcamos a continuación Er= en la celda A3. Pongamos los valores de prueba para E_r en la celda B3. Buscaremos primero el valor propio del estado

fundamental (el más bajo), dando por supuesto que no lo conocemos. El valor mínimo de $V(x)$ para el oscilador armónico es cero, así que E_r no puede ser negativo. Tomemos cero como valor de prueba inicial para E_r, así que introduzcamos 0 en la celda B3. Asimismo introduzcamos sr= en la celda C3.

Introduzcamos 0.1 (el valor de s_r escogido anteriormente) en la celda D3, xr en la celda A5, Gr en la celda B5 y psir en la celda C5. (Estas tres últimas entradas indican las columnas de datos que vamos a construir.) Introduzcamos -5 (el valor inicial de x_r) en la celda A7 y =A7+$D$3 en la celda A8. El signo igual al comienzo de la entrada indica que se está introduciendo una fórmula. Esta fórmula le dice a la hoja de cálculo que sume los números que hay en las celdas A7 y D3. En breve explicaremos porque se pone el signo $ en D3. Cuando se teclea una formula, esta aparece en la barra de fórmulas que hay encima de la hoja de cálculo. Cuando se presiona Enter, aparece el valor -4.9 en la celda A8, es decir la suma de las celdas A7 y D3. (Si aparece un valor diferente en A8 o se obtiene un mensaje de error, es porque probablemente se ha tecleado incorrectamente la fórmula. Para corregirla hay que seleccionar la celda A8. La fórmula aparecerá en la barra de fórmulas, donde puede corregirse situándonos con el cursor en la parte incorrecta.)

Seleccionemos la celda A8 y escojamos el comando Copiar en el menú Edición. De este modo se copia el contenido de la celda A8 en un area de almacenamiento llamada Portapapeles. Seleccionemos ahora todas las celdas, desde la A9 hasta la A107, marcándolas con el ratón. Escojamos el comando Pegar en el menú Edición, mediante el cual copiamos la fórmula de la celda A8 (que ha sido almacenada en el Portapapeles) en cada una de las celdas desde la A9 hasta la A107. Para ver el resultado de esta operación seleccionamos la celda A9. Veremos que aparece la fórmula =A8+$D$3 en la barra de fórmulas. Nótese que al copiar la fórmula de la celda A8 =A7+$D$3 en la celda inferior A9, la posición A7 de la fórmula ha cambiado a la posición A8. Sin embargo, el signo $ evita que la celda D3 de la fórmula cambie cuando se realiza la copia. En una fórmula de una hoja de cálculo, una dirección de celda sin el signo $ se denomina referencia ***relativa***, mientras que una dirección de celda con el signo $ se denomina referencia ***absoluta***. Cuando se copia una referencia relativa a la siguiente fila en una columna, el número de la fila aumenta en uno, cuando se copia dos filas más abajo, el número de la fila aumenta en dos, etc. Seleccionemos alguna de las otras celdas de la columna A para ver las fórmulas que hay en ellas. El resultado neto de este procedimiento de copia y pegado es llenar las celdas de la columna A con números que van desde -5 hasta 5 en incrementos de 0.1. (Las hojas de cálculo disponen de modos más rápidos de realizar esta operación diferentes de la utilización del Copiar y del Pegar).

Rellenemos a continuación la columna G_r. Según la Ecuación (4.88), $G_r = x_r^2 - 2E_r$ para el oscilador armónico. Introduzcamos por tanto =A7^2-2*$B$3 en la celda B7 (que contendrá el valor de G_r en $x_r = -5$). La celda A7 contiene el valor $x_r = -5$, el símbolo ^ indica exponenciación y el signo * indica multiplicación. La celda B3 contiene el valor E_r. A continuación calculamos los restantes valores de G_r. Seleccionemos la celda B7 y escojamos el comando Copiar del menú Edición. Seleccionemos ahora las celdas B8 hasta la B107 y escojamos el comando Pegar del menú Edición. De este modo se rellena las celdas con los valores de G_r apropiados. (Seleccionemos la celda B8 o la B9 para comparar sus fórmulas con la de la celda B7).

Vamos ahora con los valores de ψ_r. Introduzcamos 0 en la celda C7. Esta celda contiene el valor de ψ_r en $x_r = -5$. Puesto que este punto está bien dentro en la región prohibida clásicamente, ψ_r será aquí muy pequeña y podremos aproximarla por cero. La celda C8 contiene el valor de ψ_r en $x_r = -4.9$. Este valor será muy pequeño y podremos introducir cualquier número pequeño en C8, sin que ello afecte a los valores propios. Introduzcamos 1E-4 en la celda C8 (donde E indica potencias de diez). Ahora que tenemos en las celdas C7 y C8 los valores para ψ_r en los dos primeros puntos -5.0 y -4.9 [puntos x_{n-1} y x_n en la Ecuación (4.75)], utilizamos la Ecuación (4.75) para calcular ψ_r en $x_r = -4.8$ (punto x_{n+1}). Introduzcamos por tanto la formula de la Ecuación (4.75)

$$= (2 * \text{C8} - \text{C7} + 5 * \text{B8} * \text{C8} * \$\text{D}\$3\hat{}2/6 + \text{B7} * \text{C7} * \$\text{D}\$3\hat{}2/12)/(1 - \text{B9} * \$\text{D}\$3\hat{}2/12)$$

en la celda C9. (No hay que escribir espacios en blanco en esta fórmula.) Después de presionar la tecla Enter, aparece el valor 0.000224 en la celda C9 para ψ_r en $x_r = -4.8$. Seleccionemos la celda C9. Escojamos el comando Copiar del menú Edición, seleccionemos las celdas C10 hasta la C107 y escojamos el comando Pegar del menú Edición. Las celdas C10 hasta la C107 se rellenarán ahora con los valores correspondientes de ψ_r. Como comprobación adicional de que la formula de C9 se ha introducido correctamente, comprobemos que la celda C10 contiene el valor 0.000401.

Puesto que el número de nodos nos dice entre qué valores propios está la energía de prueba (Figura 4.7), hemos de contar y mostrar el número do nodos de ψ_r Para hacer esto introduzcamos en la celda D9 la fórmula =IF(C9*C8<0,1,0). Esta fórmula pone el número 1 en la celda D9 si el producto de C9 por C8 es negativo, y el número 0 en la celda D9 si dicho producto no lo es. Si hay un nodo entre los valores de x_r correspondientes a A8 y A9, entonces los valores de C8 y C9 tendrán signos opuestos y aparecerá un 1 en la celda D9. Utilice Copiar y Pegar para copiar la fórmula de la celda D9 en las celdas D10 hasta la D107. Introduzca nodos= en la celda E2 y la fórmula =SUM(D9:D107) en la celda F2. Esta formula calcula la suma de los valores incluidos en D9 hasta D107 y proporciona, por tanto, el número de nodos interiores de ψ_r.

Representemos a continuación gráficamente ψ_r frente a x_r. Seleccionemos las celdas A7 hasta la A107 desplazando el cursor. Necesitamos ahora seleccionar todos los valores de ψ_r mientras mantenemos seleccionados los valores de x_r. Mantengamos presionada la tecla Control si estamos utilizando Windows o la tecla de Comandos (la que tiene el símbolo del trébol de cuatro hojas) si estamos usando un Macintosh. Situemos entonces el cursor sobre la celda C107, presionemos el botón del ratón y desplacemos el cursor hasta la celda C7. Liberemos ahora el botón del ratón y las teclas Control o Comandos.

Para hacer la gráfica en Excel 97 escojamos el comando Gráfico del menú Insertar. Seleccionemos el tipo de gráfico Líneas y el subtipo como puntos conectados mediante líneas rectas. Presionemos sobre Siguiente y asegurémonos de que queda seleccionada la opción Series en columnas. Presionemos sobre Siguiente, a continuación sobre la lengüeta Lineas de división y deseleccionemos todas las opciones marcadas; seleccionemos la lengüeta Leyenda y deseleccionemos la opción Mostrar Leyenda. Presionemos sobre Siguiente y comprobemos que se ha escogido Situar gráfico como objeto en la Hoja1. Pulsemos Terminar. La gráfica aparece en la pantalla y colocando el puntero en el margen de la misma podemos desplazarla hasta donde queramos. (En otras versiones de Excel el orden de las etapas puede ser diferente y puede resultar necesario desplazarse diagonalmente sobre la hoja para indicar dónde queremos colocar la gráfica.) El resultado que ofrece la hoja de cálculo tiene el aspecto que se muestra en la Figura 4.8.

Puesto que $x_r = 5$ está bien dentro en la región prohibida clásicamente de la derecha, ψ_r debería tomar un valor muy cercano a cero en dicho punto. Sin embargo, la gráfica muestra que para el valor de prueba $E_r = 0$, la función de onda ψ_r es muy grande en $x_r = 5$. Por tanto $E_r = 0$ no da una función de onda correcta y hemos de probar con un valor de E_r diferente. La celda F2 contiene un cero, de manera que ψ_r no tiene nodos. La energía de prueba $E_r = 0$ es, pues, menor que la energía verdadera del estado fundamental (Figura 4.7). Probemos con $E_r = 2$. Seleccionemos la celda B3 e introduzcamos en ella 2. En una fracción de segundo, después de presionar Enter, la hoja de cálculo recalculará los valores de las celdas de las columnas B y C que dependan de E_r (todas las celdas de estas columnas cambian, salvo las celdas C7 y C8) y volverá a dibujar la gráfica. La gráfica para $E_r = 2$ muestra que ψ_r toma un valor positivo muy grande en $x_r = 5$. La celda F2 nos dice también que ψ_r tiene dos nodos para $E_r = 2$. Estos nodos no se observan fácilmente en la gráfica, pero la columna de datos C muestra que ψ_r cambia de signo entre los valores de x_r -0.4 y -0.3 y entre los valores 1.2 y 1.3. Estamos buscando la función propia del estado fundamental, que no tiene ningún nodo, o más bien, dentro de nuestra aproximación,

que tiene nodos solamente en -5 y 5. La presencia de los dos nodos interiores muestra (Figura 4.7) que el valor 2 para E_r, no solamente es demasiado alto para el estado fundamental, sino que es más alto incluso que el valor de E_r para el primer estado excitado (cuya función de onda tiene solamente un nodo interior). Hemos de probar, por tanto, con un valor más bajo de E_r.

Antes de hacerlo, cambiemos la escala de la gráfica para que los nodos sean más visibles. En Excel 97, situemos el puntero en cualquier parte sobre la gráfica y presionemos el botón del ratón. (En la versión 5 de Excel es necesario presionar dos veces.) Presionemos a continuación dos veces sobre el eje y de la gráfica. En la caja de diálogo Formato de ejes que aparece, presionemos sobre lengüeta Escala. Reemplacemos los números originales en las cajas Mínimo y Máximo por -10 y 10 respectivamente. Presionemos entonces sobre Aceptar. La gráfica vuelve a dibujarse de nuevo con -10 y 10 como valores máximo y mínimo del eje y, haciendo que los dos nodos sean perfectamente visibles.

Cambiemos ahora E_r por un valor más pequeño, digamos 1.2. Introduzcamos 1.2 en la celda B3. La función ψ_r que se obtiene toma un valor negativo muy grande a la derecha y tiene solamente un nodo. La presencia de un nodo nos indica que estamos por debajo de la energía del segundo estado más bajo y por encima de la energía del estado fundamental (*véase* Figura 4.7). Hemos conseguido, pues, acotar la energía del estado fundamental entre 0 y 1.2. Promediemos estos dos números y probemos con el valor resultante 0.6 para la energía. Cuando introducimos 0.6 en la celda B3 obtenemos una función con un nodo, por lo que estamos todavía por encima de la energía del estado fundamental. Puesto que el máximo de la gráfica está ahora fuera de escala, conviene cambiar como antes la escala de la gráfica y fijar las valores máximo y mínimo de y en 25 y -25.

Hemos encontrado que el valor propio más bajo está entre 0 y 0.6. Promediamos estos dos valores e introducimos el resultado, 0.3, en la celda B3. La función que se obtiene ahora no tiene nodos, por lo que 0.3 está por debajo de la energía reducida del estado fundamental, y E_r está comprendida entre 0.3 y 0.6. Promediando de nuevo e introduciendo el valor 0.45 en B3 obtenemos una función sin nodos, por lo que estamos aun por debajo del valor propio correcto. Sin embargo, si reescalamos el eje y adecuadamente (tomando por ejemplo -15 y 30 como valores mínimo y máximo) obtenemos una función que para valores de x_r inferiores a 0.2 se parece mucho a la que cabe esperar para el estado fundamental, así que estamos acercándonos a nuestro objetivo. Sabemos que el valor propio está ahora entre 0.45 y 0.60. Tomando el promedio e introduciendo el valor 0.525 en la celda B3, obtenemos una función con un nodo, así que nos hemos pasado por arriba. Promediando 0.45 y 0.525 y probando el valor correspondiente 0.4874 nos quedamos demasiado bajos.

Continuando de este modo obtenemos sucesivamente los valores 0.50625 (demasiado alto), 0.496875 (demasiado bajo),..., 0.4999995943548 (bajo), 0.4999996301176 (alto). Así obtenemos 0.4999996 como el valor propio más bajo. Puesto que $E_r = E/h\nu$, deberíamos haber obtenido 0.5.

Supongamos que queremos determinar el segundo valor propio más bajo. Vimos anteriormente que este valor propio estaba por debajo de 2.0, así que debe caer entre 0.5 y 2.0. Promediando estos números, introducimos 1.25 en la celda B3 y obtenemos una función que tiene el deseado único nodo, pero que toma un valor negativo muy grande a la derecha, en lugar de regresar al eje x. Por tanto, 1.25 es un valor demasiado bajo (Figura 4.7). Promediando 1.25 y 2.0 probamos a continuación con 1.625, lo que da una función con dos nodos, por lo que estamos demasiado alto. Continuando así obtenemos los valores sucesivos 1.4375 (bajo), 1.53125 (alto), 1.484375 (bajo), 1.5078125 (alto), etcétera.

Para comprobar la precisión de los valores propios obtenidos, podemos repetir los cálculos reduciendo s_r a la mitad y ver si los nuevos valores propios difieren apreciablemente de los obtenidos con el valor de s_r superior. También podemos partir en los cálculos de puntos más interiores en la región clásicamente prohibida.

La determinación de los valores propios mediante el método de prueba y error que hemos

seguido es instructiva e incluso divertida al principio, pero si tenemos que determinar un gran número de valores propios, podemos utilizar un método más rápido. La mayoría de las hojas de cálculo llevan un programa integrado que puede ajustar el valor de una de las celdas de manera que proporcione un valor deseado en una segunda celda. Para ver como funciona esto, introduzcamos 0 en la celda B3. Escojamos Buscar objetivo en el menú Herramientas. El valor de ψ_r en $x_r = 5$ está en la celda C107, y queremos que este valor sea igual a cero. Por tanto, introduzcamos $C$107 en la caja Definir la celda de Buscar objetivo. Presionemos sobre Con el valor de e introduzcamos 0. Queremos ajustar la energía de modo que se satisfaga la condición límite en $x_r = 5$, así que presionemos sobre la caja Para cambiar la celda e introduzcamos $B$3. Presionemos entonces sobre Aceptar. La solución que encuentra Excel 97, 0.4999996089..., aparece en la celda B3 (la barra de fórmulas muestra el valor completo si se selecciona la celda B3). La celda C107 tiene ahora el valor -2×10^{-7}, que no es exactamente cero debido a que Excel permite cierto margen de error. (Podemos entretenernos viendo como Excel prueba con diferentes soluciones usando la opción Paso a paso. Buscar objetivo utiliza bien el método de quasi-Newton o bien el del gradiente conjugado, que se analizarán en la Sección 15.11).

Para obtener automáticamente valores propios más elevados, hemos de comenzar con un valor en la celda B3 que este bastante por encima de los valores propios obtenidos anteriormente. Si el programa converge hacia un valor propio ya conocido, hay que comenzar con un valor todavía más alto en la celda B3. Podemos comprobar cuál es el valor propio que hemos encontrado contando los nodos de la función de onda. Si Buscar objetivo falla al determinar del valor propio deseado, hemos de emplear el método de prueba y error para obtener un valor propio aproximado y volver a emplear Buscar objetivo con dicho valor propio.

La función de onda que hemos encontrado no está normalizada. La constante de normalización viene dada según la Ecuación (3.93) por $N = [\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_r^2| dx_r]^{-1/2}$. Tenemos que $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_r^2| dx_r \approx \int_{-5}^{5} \psi_r^2 dx_r \approx \sum_{i=1}^{100} \psi_{r,i}^2 s_r$, donde los valores de $\psi_{r,i}$ están en la columna B. Introduzcamos npsir en E5 y la fórmula Excel =SUMSQ(C8:C107)*$D$3 en la celda D109. La función SUMSQ suma los cuadrados de una serie de números. Introduzcamos =C7/$D$109^0.5 en la celda E7. Copiemos y peguemos E7 en las celdas E8 hasta E107. La columna E contendrá los valores normalizados de ψ_r, si E_{prueba} es igual a uno de los valores propios.

Utilización del Mathcad para resolver la ecuación de Schrödinger unidimensional. Existen diferentes programas clasificados como ***sistemas de computación algebraicos*** que realizan una amplia variedad de operaciones matemáticas, incluyendo integración y diferenciación simbólicas, integración numérica, manipulaciones algebraicas, resolución de sistemas de ecuaciones, trazado de gráficas y cálculos matriciales. Como ejemplos de estos sistemas de computación algebraicos tenemos Maple V, Mathematica, Matlab, Derive, Mathcad y Theorist. El método de Numerov puede ejecutarse también en estos programas. El Mathcad, del que existe una versión para estudiantes que no es cara, es muy fácil de utilizar. Una característica interesante del programa Mathcad es su capacidad para generar animaciones ("películas"). Con el Mathcad puede crearse una película que muestre como cambia ψ_r conforme E_r se acerca a uno de los valores propios.

Resumen de las etapas del método de Numerov. En los Problemas 4.30 a 4.38 se aplica el método de Numerov a la resolción de varios problemas unidimensionales diferentes del anterior. Para resolver estos problemas es necesario (a) encontrar combinaciones de las constantes del problema que generen energías y longitudes reducidas [Ecuación (4.76)]; (b) transformar la ecuación de Schrödinger a la forma adimensional y determinar la expresión para la función $G_r(x_r)$ en la Ecuación (4.88); (c) decidir cuál es el valor máximo de E_r por debajo del cual queremos determinar todos los valores propios; (d) localizar los límites entre las regiones permitidas y prohibidas clásicamente para dicho valor máximo de E_r y escoger los valores $x_{r,0}$ y $x_{r,\text{max}}$ en las regiones

clásicamente prohibidas (para la partícula en una caja con paredes infinitamente altas, hemos de utilizar $x_0 = 0$ y $x_{\max} = l$); (e) escoger el valor del intervalo s_r.

4.5 RESUMEN

El oscilador armónico unidimensional tiene $V = \frac{1}{2}kx^2$. Sus energías estacionarias son $E - (v + \frac{1}{2})h\nu$, donde la frecuencia vibracional es $\nu = (1/2\pi)(k/m)^{1/2}$ y el número cuántico v toma los valores $v = 0, 1, 2, \ldots$. Las funciones propias son funciones pares o impares y están dadas por la Ecuación (4.49). Una función par es la que cumple la condición $f(-x) = f(x)$ y una función impar es la que cumple la condición $f(-x) = -f(x)$. Si f es par, entonces $\int_{-a}^{a} f(x)dx = 2\int_0^a f(x)dx$ y si f es impar, entonces $\int_{-a}^{a} f(x)dx = 0$. La energía vibracional de una molécula diatómica puede aproximarse mediante la energía del oscilador armónico, con $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$, donde la masa reducida es $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$.

El método de Numerov es un método numérico que permite determinar las energías y las funciones de onda enlazantes de la ecuación de Schrödinger unidimensional de una partícula.

PROBLEMAS

4.1 Suponiendo que se cumplen ciertas condiciones, podemos desarrollar la función $f(x)$ como una serie de potencias infinita en torno al punto $x = a$:

$$f(x) = \sum_{n \ 0}^{\infty} c_n(x \quad a)^n \tag{4.89}$$

Derivando esta expresión m veces y haciendo $x = a$ demuestre que $c_n = f^{(n)}(a)/n!$, con lo que se obtiene la familiar ***serie de Taylor***:

$$f(x) = \sum_{n-0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!}(x - a)^n \tag{4.90}$$ **(4.90)***

4.2 (a) Utilice la Ecuación (4.90) para deducir los primeros términos del desarrollo en serie de Taylor de la función $\operatorname{sen} x$ en torno a $x = 0$ y deduzca la fórmula general para dichos términos. (b) Derive la serie de Taylor anterior para obtener la serie de Taylor de $\cos x$.

4.3 (a) Obtenga el desarrollo en serie de Taylor de la función e^x en torno a $x = 0$. (b) Utilice las series de Taylor (en torno a $x = 0$) de las funciones $\operatorname{sen} x$, $\cos x$ y e^x para comprobar la fórmula $e^{i\theta} = \cos\theta + i\operatorname{sen}\theta$ [Ecuación (1.28)].

4.4 Derive la Ecuación (4.31) para la energía E de un oscilador clásico.

4.5 (a) Obtenga la relación de recurrencia de los coeficientes c_n correspondientes a la solución en serie de potencias de la ecuación $(1 - x^2)y''(x) - 2xy'(x) + 3y(x) = 0$. (b) Exprese c_4 en función de c_0 y c_5 en función de c_1.

4.6 ¿Cuáles de las siguientes funciones son pares o impares? (a) $\operatorname{sen} x$; (b) $\cos x$; (c) $\tan x$; (d) e^x; (e) 13; (f) $x \cosh x$; (g) $2 - 2x$; (h) $(3 + x)(3 - x)$

4.7 Demuestre los enunciados realizados a continuación de la Ecuación (4.53) acerca de los productos de las funciones pares e impares.

4.8 ¿Qué función monoevaluada es a la vez par e impar?

4.9 (a) Si $f(x)$ es una función par diferenciable en todas partes, demuestre que $f'(x)$ es una función impar. No utilice el hecho de que $f(x)$ pueda desarrollarse en serie de Taylor. (b) Pruebe que la derivada de una función impar diferenciable en todas partes es una función par. (c) Si $f(x)$ es una función par diferenciable en el origen, determine $f'(0)$.

4.10 (a) ¿Es la función $f(x) + f(-x)$ par, impar o ninguna de las dos cosas? (b) ¿Es la función $f(x) - f(-x)$ par, impar o ninguna de las dos cosas? (c) Demuestre que cualquier función $f(x)$ puede escribirse como la suma de una función par y de una función impar. No utilice el hecho de que $f(x)$ pueda desarrollarse en serie de Taylor.

4.11 Compruebe los factores de normalización de las funciones de onda del oscilador armónico con $v = 1$ y $v = 2$.

4.12 Para el estado fundamental del oscilador armónico, determine el valor medio de la energía cinética y de la energía potencial; compruebe que $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ en este caso.

4.13 Utilice la relación de recurrencia (4.48) para determinar la función de onda normalizada del oscilador armónico con $v = 3$.

4.14 Determine ψ/c_0 para la función de onda del oscilador armónico con $v = 4$.

4.15 Señale las semejanzas y las diferencias entre las energías y las funciones de onda de la partícula en la caja y del oscilador armónico, unidimensionales.

4.16 Encuentre la posición más probable de la partícula para el estado $v = 1$ del oscilador armónico.

4.17 Dibuje de forma aproximada las gráficas de ψ y de ψ^2 para el estado $v = 5$ del oscilador armónico unidimensional sin determinar la fórmula explícita para ψ.

4.18 (a) El oscilador armónico tridimensional tiene la función de energía potencial

$$V = \tfrac{1}{2}k_x x^2 + \tfrac{1}{2}k_y y^2 + \tfrac{1}{2}k_z z^2$$

donde k_i son las tres constantes de fuerza. Obtenga los valores propios de la energía resolviendo la ecuación de Schrödinger. (b) Si $k_x = k_y = k_z$, determine el grado de degeneración de cada uno de los cuatro niveles de energía más bajos.

4.19 Los *polinomios de Hermite* se definen de la forma

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n e^{-z^2}}{dz^n}$$

(a) Compruebe que

$$H_0 = 1, \qquad H_1 = 2z, \qquad H_2 = 4z^2 - 2, \qquad H_3 = 8z^3 - 12z$$

(b) Los polinomios de Hermite satisfacen la relación (*Pauling y Wilson*, páginas 77-79)

$$zH_n(z) = nH_{n-1}(z) + \tfrac{1}{2}H_{n+1}(z)$$

Compruebe esta identidad para $n = 0, 1$ y 2. (c) Las funciones de onda normalizadas del oscilador armónico pueden escribirse de la forma (*Pauling y Wilson*, páginas 79-80)

$$\psi_v(x) = (2^v v!)^{-1/2} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} H_v(\alpha^{1/2} x) \tag{4.91}$$

Compruebe esta ecuación para los tres estados más bajos.

4.20 Determine $\langle x \rangle$ para el estado del oscilador armónico con número cuántico v.

4.21 Cuando una ecuación diferencial homogénea de segundo orden se escribe de la forma dada por la Ecuación (2.3), los puntos en los que las funciones $P(x)$ o $Q(x)$ se hacen infinitas se denominan *puntos singulares* o *singularidades*. Al resolver la ecuación diferencial usando el método de los desarrollos en serie de potencias, podemos encontrar con frecuencia la sustitución adecuada que proporciona la relación de recurrencia de dos términos examinando el comportamiento de la ecuación diferencial cerca de las singularidades. Para la ecuación de Schrödinger del oscilador armónico (4.34), aparecen singularidades en los puntos $x = \pm\infty$. Para comprobar que $x = \infty$ es un punto singular, sustituya $z = 1/x$ y examine los coeficientes en $z = 0$. Compruebe que $e^{-\alpha x^2/2}$ es la solución aproximada de la Ecuación (4.34) para valores muy grandes de $|x|$.

4.22 Obtenga los valores propios y las funciones propias de $\hat{H}$ para un sistema unidimensional con $V(x) = \infty$ para $x < 0$ y $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ para $x \geq 0$.

4.23 (a) Escriba un programa de computador que utilice la relación de recurrencia (4.41) para calcular ψ/c_0 de la Ecuación (4.42), frente a $\alpha^{1/2}x$ para valores de $\alpha^{1/2}x$ que vayan de 0 a 6 en intervalos de 0.5, con valores específicos de la cantidad $mE\hbar^{-2}/\alpha = E/h\nu$. Incluya un control para dejar de sumar términos en las series infinitas cuando el último término calculado sea suficientemente pequeño. (b) Ejecute el programa con los valores $E/h\nu$=0.499, 0.5 y 0.501 para comprobar la Figura 4.2.

4.24 (a) La banda más intensa del espectro de absorción infrarrojo de la molécula de $^1H^{35}Cl$ aparece a 8.65×10^{13} Hz. Calcule la constante de fuerza del enlace de esta molécula. (b) Obtenga la energía vibracional del punto cero aproximada para la misma. (c) Prediga la frecuencia de la banda infrarroja más intensa de la molécula de $^2H^{35}Cl$.

4.25 (a) Compruebe la Ecuación (4.63). (b) Obtenga la ecuación correspondiente para la transición $v = 0 \rightarrow v_2$.

4.26 Las bandas $v = 0 \rightarrow 1$ y $v = 0 \rightarrow 2$ de la molécula de $^1H^{35}Cl$ aparecen a 2885.98 cm^{-1} y 5667.98 cm^{-1}. (a) Calcule ν_e/c y $\nu_e x_e/c$ para esta molécula. (b) Prediga el número de onda de la banda $v = 0 \rightarrow 3$ para la misma.

4.27 (a) La banda $v = 0 \rightarrow 1$ de la molécula de LiH aparece a 1359 cm^{-1}. Calcule el cociente entre las poblaciones de los estados $v = 1$ y $v = 0$ a 25°C y a 200°C. (b) Realice el mismo cálculo anterior para la molécula de ICl, cuya banda infrarroja más intensa aparece a 381 cm^{-1}.

4.28 Demuestre que si se desarrolla en serie de Taylor la función $U(R)$ de la Figura 4.5 en torno a $R = R_e$ y se desprecian los términos que contienen las potencias $(R - R_e)^3$ y superiores (estos términos son pequeños para valores de R cercanos a R_e), entonces se obtiene el potencial del oscilador armónico con $k = d^2U/dR^2|_{R=R_e}$.

4.29 La *función de Morse* $U(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$ se usa frecuentemente para aproximar la curva $U(R)$ de moléculas diatómicas, para las que la energía de disociación de equilibrio, D_e, viene dada por $D_e \equiv U(\infty) - U(R_e)$. (a) Compruebe que la función de Morse satisface esta ecuación para D_e. (b) Demuestre que $a = (k_e/2D_e)^{1/2}$.

Para los Problemas 4.30 a 4.38 utilice un programa similar al de la Tabla 4.1, una hoja de cálculo o un sistema de computación algebraico como el Mathcad.

4.30 Utilice el método de Numerov para obtener las energías de los tres estados estacionarios más bajos de una partícula en una caja unidimensional de longitud l con paredes de altura infinita.

4.31 (a) Utilice el método de Numerov para obtener todos los valores propios enlazantes de una partícula en una caja rectangular (Sección 2.4) de longitud l, con $V_0 = 20\hbar^2/ml^2$. Nótese que V es diferente en distintas regiones y que $\psi \neq 0$ en las paredes. (b) Repita el cálculo realizado en (a) para $V_0 = 50\hbar^2/ml^2$. (c) Compruebe los resultados obtenidos usando Buscar objetivo automático de la hoja de cálculo o del Mathcad para calcular las raíces de la Ecuación (2.35). (Antes de hacer esto, obtenga valores aproximados a partir de la gráfica de la hoja de cálculo.)

4.32 Utilice el método de Numerov para determinar los tres valores propios de la energía más bajos de una partícula con $V = cx^4$, donde c es una constante.

4.33 Utilice el método de Numerov para determinar los tres valores propios de la energía más bajos de una partícula con $V = ax^8$, donde a es una constante.

4.34 Utilice el método de Numerov para determinar los tres valores propios de la energía más bajos de una partícula con $V = \infty$ para $x \leq 0$ y $V = bx$ para $x > 0$, donde b es una constante positiva. (Si $b = mg$, la partícula se encuentra en un campo gravitacional.)

4.35 Considere un sistema de una partícula con $V = -31.5(\hbar^2/ma^2)/(e^{x/a} + e^{-x/a})^2$, donde a es una constante positiva. (a) Obtenga V_r. (b) Utilice una hoja de cálculo, una calculadora gráfica o el Mathcad para dibujar V_r frente a x_r. (*Véase* Problema 4.39). (c) Utilice el método de Numerov para determinar todos los valores propios enlazantes menores que -0.1. [La función exponencial se escribe de la forma EXP(A7) en Excel y @EXP(A7) en Quattro Pro y Lotus 1-2-3.]

4.36 Considere un sistema de una partícula con $V = \frac{1}{4}b^2/c - bx^2 + cx^4$, donde b y c son constantes positivas. Si utilizamos $\hbar$, m y b para determinar A y B en las expresiones $E_r = E/A$ y $x_r = x/B$,

obtenemos los mismos resultados que para el oscilador armónico, salvo que k se reemplaza por b. Así, la Ecuación (4.82) proporciona $B = m^{1/4}b^{1/4}\hbar^{1/2}$. La ecuación para V en este problema muestra que $[bx^2] = [cx^4]$, de modo que $[c] = [b]/L^2$ y escribimos $c = ab/B^2 = ab/m^{1/2}b^{1/2}\hbar$, donde a es una constante adimensional. (a) Compruebe que $V_r = 1/4a - x_r^2 + ax_r^4$. (b) Utilice una hoja de cálculo o una calculadora gráfica para representar V_r frente a x_r para $a = 0.05$. (La forma de V_r representa de forma aproximada la energía potencial para la inversión de la molécula de NH_3.) (c) Para $a = 0.05$, utilice el método de Numerov para determinar todos los valores propios con $E_r < 10$. *Pista*: Algunos valores propios caen muy cerca unos de otros. (*Véase* también Problema 4.37).

4.37 Un doble pozo de potencial unidimensional tiene $V = \infty$ para $x < -\frac{1}{2}l$, $V = 0$ para $-\frac{1}{2}l \leq x \leq -\frac{1}{4}l$, $V = V_0$ para $-\frac{1}{4}l < x < \frac{1}{4}l$, $V = 0$ para $\frac{1}{4}l \leq x \leq \frac{1}{2}l$ y $V = \infty$ para $x > \frac{1}{2}l$, donde l y V_0 son constantes positivas. Dibuje el potencial V. Utilice el método de Numerov para determinar los cuatro valores propios más bajos y las correspondientes funciones de onda normalizadas, para los siguientes valores de $V_0/(\hbar^2/ml^2)$: (a) 1; (b) 100; (c) 1000. Compare las funciones de onda y las energías obtenidas en (a) con las de una partícula en una caja de longitud l, y las obtenidas en (c) con las de una partícula en una caja de longitud $\frac{1}{4}l$. *Pistas*: En (b) y en (c) algunos valores propios caen muy cerca unos de otros. En (c) es necesario determinar los valores propios con muchas cifras decimales para obtener funciones de onda satisfactorias. Las funciones de onda deben ser pares o impares.

4.38 (a) En la aplicación que hemos hecho del método de Numerov al oscilador armónico, íbamos desde -5 hasta 5 en intervalos de 0.1 y obteníamos 0.4999996 para el valor propio más bajo. Con esta elección de $x_{r,0}$ y s_r, determine todos los valores propios con $E_r < 6$; obtenga entonces el valor propio que cae entre 11 y 12 y explique porqué el resultado no es preciso. Cambie entonces $x_{r,0}$ o s_r, o ambos, para obtener un valor preciso de este valor propio. (b) Obtenga los valores propios del oscilador armónico con $E_r < 6$ yendo desde -5 hasta 5 en intervalos de 0.5 (c) Obtenga los valores propios del oscilador armónico con $E_r < 6$ yendo desde -3 hasta 3 en intervalos de 0.1.

4.39 Las hojas de cálculo tienen trampas para los imprudentes. (a) Si la celda A1 contiene el valor 5, ¿qué valor cabe esperar de la fórmula =-A1^2+A1^2? (repare en el signo menos). (b) Introduzca 5 en la celda A1, =-A1^2+A1^2 en la celda A2 y =+A1^2-A1^2 en la celda A3. ¿Qué resultados se obtienen? Repita esto con tantas hojas de cálculo diferentes como tenga. ¿Dan todas ellas los mismos resultados?

4.40 Las fórmulas de la hoja de cálculo pueden escribirse de forma más elegante si se dan nombres a las celdas que contienen parámetros. Averigüe como se da nombre a las celdas en la hoja de cálculo que está utilizando. (a) En el ejemplo del oscilador armónico, llame a las celdas B3 y D3 con los nombres Er y sr, respectivamente. Reemplace entonces $B$3 y $D$3 por Er y sr en todas las fórmulas de la hoja de cálculo. (b) ¿Porqué no está permitido x2 como nombre de una celda de la hoja de cálculo?

4.41 Utilice la Ecuación (4.75) para demostrar que si se multiplica ψ_1 en el método de Numerov por una constante c, entonces las funciones $\psi_2, \psi_3, \ldots$ quedan todas multiplicadas por c, y es la función de onda completa la que queda multiplicada por c, lo que no afecta a los valores propios que determinemos.

4.42 Utilice las funciones de onda del oscilador armónico normalizadas obtenidas usando el método de Numerov, yendo de -5 hasta 5 en intervalos de 0.1, para estimar la probabilidad de encontrar a la partícula en la región clásicamente prohibida para los estados $v = 0$ y $v = 1$.

4.43 Al utilizar el método de Numerov para contar los nodos de la función ψ_r, suponemos que ψ cambia de signo al pasar por el nodo. Sin embargo, hay funciones que no tienen signos opuestos a cada lado de un nodo. Por ejemplo, las funciones $y = x^2$ e $y = x^4$ son positivas a ambos lados del nodo en $x = 0$. Para una función y que es positiva en los puntos inmediatamente a la izquierda de $x = a$, que es cero en $x = a$ y que es positiva en los puntos inmediatamente a la derecha de $x = a$, la definición $y' = \lim_{\Delta x \to 0} \Delta y/\Delta x$ muestra que la derivada y' es negativa a la izquierda de $x = a$ y positiva justo a la derecha de $x = a$. Por tanto (suponiendo que y' es una función continua), y' vale cero en $x = a$. (Constituye una excepción una función como $y = |x|$, que tiene forma de V y cuya derivada es discontinua en $x = a$. Pero tal función queda fuera de la regla al no cumplir el requisito de que ψ' sea continua.) (a) Utilice la ecuación de Schrödinger para demostrar que si $\psi(x) = 0$ en $x = a$, entonces $\psi'' = 0$ en $x = a$ (suponiendo que $V(a) \neq \infty$). (b) Diferencie la ecuación de Schrödinger para demostrar que si tanto ψ como ψ' valen cero en $x = a$, entonces $\psi'''(a) = 0$ [suponiendo que $V(a) \neq \infty$]. Pruebe entonces que todas las derivadas superiores de ψ valen cero en $x = a$ si tanto ψ como ψ' se anulan en $x = a$ (y que ninguna derivada de V en $x = a$ se hace infinita). Si ψ y

todas sus derivadas valen cero en $x = a$, la serie de Taylor (4.90) muestra que ψ vale cero en cualquier parte. Pero una función nula no es válida como función de onda. Por tanto ψ y ψ' no pueden valer cero la dos a la vez en un punto y la función de onda debe tener signos opuestos a cada lado de un nodo.

4.44 Modifique el programa de la Tabla 4.1 para obtener la función de onda normalizada.

4.45 Reescriba el programa de la Tabla 4.1 eliminando todas las variables vectoriales.

4.46 Las hojas de cálculo y los sistemas algebraicos computacionales pueden usarse fácilmente para resolver ecuaciones de la forma $f(x) = 0$. Por ejemplo, supongamos que queremos resolver la ecuación $e^x - 2 - x^2$. Una gráfica hecha por computador muestra que la función $e^x = 2 - x^2$ es igual a cero solamente en dos puntos, uno positivo y otro negativo. En Excel, introducimos un valor inicial de prueba 0 para x en la celda A1 y =exp(A1)-2+A1^2 en la celda A3, y escogemos Buscar objetivo en el menú Herramientas. En los parámetros de Buscar objetivo , introducimos A3 al lado de Definir la celda, presionamos Con el valor e introducimos 0 después de Igual a y A1 después de Para cambiar la celda; presionamos entonces Opciones y cambiamos Precisión a 1E-14. Presionamos Siguiente y después Terminar. Excel da el resultado 0.537274449173857, con 2.39×10^{-15} en la celda A3. Para obtener la raíz negativa, comenzamos con -1 en la celda A1 y usamos Buscar objetivo. (a) Utilice una hoja de cálculo o el Mathcad para resolver el Problema 2.22 para los niveles de energía enlazantes de una partícula en un pozo. (b) Para el doble pozo de potencial del Problema 4.37, la aplicación de los procedimientos utilizados en la Sección 2.4 muestra que los niveles de energía enlazantes permitidos satisfacen la ecuación

$$[(V_{0r} - E_r)/E_r]^{1/2} \tan [(E_r/8)^{1/2}] = -(\tanh\{[(V_{0r} - E_r)/8]^{1/2}\})^p \qquad (4.92)$$

donde $V_{0r} \equiv V_0/(\hbar^2/ml^2)$, $E_r \equiv E/(\hbar^2/ml^2)$ y donde $p = -1$ para las funciones pares y $p = 1$ para las funciones impares. La función tangente hiperbólica, que se define de la forma $\tanh z \equiv (e^z - e^{\ z})/(e^z + e^{\ z})$ se genera en Excel tecleando TANH. Utilice la Ecuación (4.92) y una hoja de cálculo o el Mathcad, para obtener las cuatro energías más bajas del doble pozo de potencial para cada uno de los valores de V_{r0} del Problema 4.37.

4.47 (a) Demuestre que si k_i y f_i son valores propios y funciones propias de $\hat{A}$, entonces ck_i y f_i son valores propios y funciones propias de $c\hat{A}$. (b) De un operador cuyos valores propios sean $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, . . . (c) De un operador cuyos valores propios sean 1, 2, 3,. . . .

4.48 (a) Cierto sistema en un estado estacionario tiene $\psi = Ne^{\ ax^4}$. (N es la constante de normalización.) Obtenga la energía potencial del sistema $V(x)$ y su energía E. *Pista:* El nivel cero de energía es arbitrario, así que escoja $V(0) = 0$. (b) Dibuje $V(x)$. (c) ¿Es éste el estado fundamental? Explíquelo.

4.49 Demuestre que al añadir una constante C a la energía potencial no cambian las funciones de onda estacionarias y simplemente se añade la constante C a los valores propios de la energía.

4.50 ¿Verdadero o falso? (a) En la región prohibida clásicamente, $E > V$ para un estado estacionario. (b) Si la función de onda del oscilador armónico ψ_v es una función par, entonces ψ_{v+1} es una función impar. (c) Para las funciones de onda del oscilador armónico, $\int_{\infty}^{\infty} \psi_v^*(x)\psi_{v+1}(x)dx = 0$. (d) Para las funciones de onda del oscilador armónico, $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^*(x)\psi_{v+2}(x)dx = 0$. (e) En un nodo de una función de onda estacionaria enlazante, ψ'' debe valer cero suponiendo que V no es infinito en el nodo. (f) La función de onda del oscilador armónico con $v = 10$ tiene 10 nodos interiores. (g) El espaciado entre los niveles vibracionales consecutivos de una molécula diatómica permanece constante conforme aumenta la energía vibracional. (h) Para la función de onda del oscilador armónico con $v = 25$, el signo de ψ en la región clásicamente prohibida de la derecha es opuesto al signo en la clásicamente prohibida de la izquierda.

C A P Í T U L O   5

Momento angular

5.1 MEDIDA SIMULTÁNEA DE VARIAS PROPIEDADES

En este capítulo discutimos el momento angular, y en el próximo demostraremos que, para los estados estacionarios del átomo de hidrógeno, la magnitud del momento angular del electrón es constante. Como paso previo, consideramos el criterio a utilizar para decidir a qué propiedades del sistema se pueden asignar valores definidos simultáneamente.

En la Sección 3.3 postulamos que si la función de estado Ψ es función propia del operador $\hat{A}$ con valor propio s, entonces la medida de la propiedad física A proporcionará con seguridad el valor s. Si Ψ es simultáneamente función propia de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$, (es decir, si $\hat{A}\Psi = s\Psi$ y $\hat{B}\Psi = t\Psi$), entonces podemos asignar, también simultáneamente, valores definidos a las cantidades físicas A y B. ¿Cuándo será posible que Ψ sea función propia de dos operadores a la vez?. En el Capítulo 7, demostraremos dos teoremas. Primero, que la condición necesaria para que exista un conjunto completo de funciones propias simultáneas de dos operadores es que los operadores conmuten entre sí (la palabra *completo* se utiliza aquí con un significado técnico del que no nos preocuparemos hasta el Capítulo 7). El segundo teorema es el inverso del anterior, es decir que si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son dos operadores que corresponden a magnitudes físicas y que conmutan, entonces existe un conjunto completo de funciones que son funciones propias de los citados operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$. Por tanto, si $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, entonces Ψ puede ser una función propia de $\hat{A}$ y de $\hat{B}$.

Recordemos que el conmutador de $\hat{A}$ y $\hat{B}$ se define como $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ [Ecuación (3.7)]. Para facilitar la evaluación de conmutadores, son útiles las siguientes identidades, que se demuestran fácilmente desarrollando los conmutadores (Problema 5.1):

$$[\hat{A}, \hat{B}] = -[\hat{B}, \hat{A}] \qquad \textbf{(5.1)*}$$

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = 0, \quad n = 1, 2, 3, ... \qquad \textbf{(5.2)*}$$

$$[k\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] \qquad \textbf{(5.3)*}$$

$$[\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}], \quad [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \qquad \textbf{(5.4)*}$$

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}], \quad [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] \qquad \textbf{(5.5)*}$$

donde k es una constante y se considera que los operadores son lineales.

EJEMPLO Partiendo de $[\partial/\partial x, x] = 1$ [Ecuación (3.8)], utilice las identidades (5.1)-(5.5) para determinar (a) $[\hat{x}, \hat{p}_x]$; (b) $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$; (c) $[\hat{x}, \hat{H}]$, para una partícula en un sistema tridimensional.

(a) Utilizando las Ecuaciones (5.3), (5.1) y $[\partial/\partial x, x] = 1$, obtenemos

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \left[x, \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right] = \frac{\hbar}{i}\left[x, \frac{\partial}{\partial x}\right] = -\frac{\hbar}{i}\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] = -\frac{\hbar}{i}$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \tag{5.6}$$

(b) Utilizando las Ecuaciones (5.5) y (5.6), obtenemos

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = [\hat{x}, \hat{p}_x]\hat{p}_x + \hat{p}_x[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \cdot \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \cdot i\hbar$$

$$[\hat{x}, \hat{p}_x^2] = 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} \tag{5.7}$$

(c) Utilizando (5.4), (5.3) y (5.7), obtenemos

$$[\hat{x}, \hat{H}] = [\hat{x},, \hat{T} + \hat{V}] = [\hat{x}, \hat{T}] + [\hat{x}, \hat{V}(x, y, z)] = [\hat{x}, \hat{T}] \tag{5.8}$$

$$= [\hat{x}, (1/2m)(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)]$$

$$= (1/2m)[\hat{x}, \hat{p}_x^2] + (1/2m)[\hat{x}, \hat{p}_y^2] + (1/2m)[\hat{x}, \hat{p}_z^2]$$

$$= \frac{1}{2m} \cdot 2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x} + 0 + 0$$

$$[\hat{x}, \hat{H}] = \frac{\hbar^2}{m}\frac{\partial}{\partial x} = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x \tag{5.9}$$

Los conmutadores anteriores tienen consecuencias físicas importantes. Puesto que $[\hat{x}, \hat{p}_x] \neq 0$, no podemos esperar que la función de estado sea a la vez función propia de $\hat{x}$ y de $\hat{p}_x$. Por tanto, no podemos asignar simultáneamente valores definidos a x y p_x, de acuerdo con el principio de incertidumbre. Puesto que $\hat{x}$ y $\hat{H}$ no conmutan, no podemos esperar asignar valores definidos a la energía y a la coordenada x al mismo tiempo. Un estado estacionario (que tiene energía definida) muestra una variedad de valores posibles de x, cuyas probabilidades de ser observados vienen dadas por el postulado de Born.

Para una función de estado Ψ que no es función propia de $\hat{A}$, obtenemos varios posibles resultados cuando medimos A en sistemas idénticos. Queremos algún tipo de medida de la diseminación o dispersión del conjunto de valores observados A_i. Si $\langle A \rangle$ es la media de dichos valores, entonces la desviación de cada medida respecto a la media es $A_i - \langle A \rangle$. Si promediásemos todas estas desviaciones, obtendríamos cero, ya que las desviaciones positivas y las negativas se cancelarían. Por tanto, para que todas las desviaciones sean positivas, las elevamos al cuadrado. La media de los cuadrados de las desviaciones se denomina *varianza* de A, y se representa en estadística por σ_A^2 y en mecánica cuántica por $(\Delta A)^2$:

$$(\Delta A)^2 \equiv \sigma_A^2 \equiv \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \int \Psi^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \Psi \, d\tau \tag{5.10}$$

donde se ha utilizado la expresión para el valor medio (3.88). La definición (5.10) es equivalente a (Problema 5.4)

$$(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \tag{5.11}$$

La raíz cuadrada positiva de la varianza se denomina ***desviación estándar***, σ_A o ΔA. La desviación estándar es la medida de la dispersión más comúnmente utilizada, y la tomaremos como la medida de la "incertidumbre" en la propiedad A.

Para el producto de las desviaciones estándar de dos propiedades de un sistema mecanocuántico cuya función de estado es Ψ, se demuestra que (Problema 7.58)

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\int \Psi^*[\hat{A},\hat{B}]\Psi\, d\tau\right| \tag{5.12}$$

Si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan, entonces la integral de la Ecuación (5.12) es nula, y ΔA y ΔB pueden ambas ser cero, de acuerdo con la discusión previa.

Como ejemplo de la Ecuación (5.12) obtenemos, utilizando la Ecuación (5.6) y la igualdad $|z_1 z_2| = |z_1||z_2|$ [Ecuación (1.32)],

$$\Delta x \Delta p_x > \frac{1}{2}\left|\int \Psi^*[\hat{x},\hat{p}_x]\Psi\, d\tau\right| = \frac{1}{2}\left|\int \Psi^* i\hbar\Psi\, d\tau\right| = \frac{1}{2}\hbar|i|\left|\int \Psi^*\Psi\, d\tau\right|$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2}\hbar \tag{5.13}$$

La Ecuación (5.13) es la formulación cuantitativa del ***principio de incertidumbre de Heisenberg***.

EJEMPLO Para el estado fundamental de la partícula en una caja tridimensional, utilice los siguientes resultados obtenidos de las Ecuaciones (3.91), (3.92) y (3.29), de la ecuación que sigue a la (3.89), y del Problema 3.39

$$\langle x \rangle = a/2,\ \ \langle x^2 \rangle = a^2(1/3 - 1/2\pi^2),\ \ \langle p_x \rangle = 0,\ \ \langle p_x^2 \rangle = h^2/4a^2$$

para comprobar que se cumple el principio de incertidumbre (5.13).

Tenemos

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = a^2(1/3 - 1/2\pi^2) - a^2/4 = a^2(\pi^2 - 6)/(12)\pi^2$$

$$\Delta x = a(\pi^2 - 6)^{1/2}/12^{1/2}\pi$$

$$(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = h^2/4a^2,\ \ \Delta p_x = h/2a$$

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{h}{2\pi}\left(\frac{\pi^2 - 6}{12}\right)^{1/2} = 0.568\hbar > \frac{1}{2}\hbar$$

Existe también una relación de incertidumbre que relaciona la energía y el tiempo:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{1}{2}\hbar \tag{5.14}$$

Algunos textos afirman que la Ecuación (5.14) se deduce a partir de la (5.12) tomando $i\hbar\partial/\partial t$ como operador energía y la multiplicación por t como operador tiempo. Sin embargo, el operador energía es el Hamiltoniano $\hat{H}$, y no $i\hbar\partial/\partial t$. Además, el tiempo en mecánica cuántica no es un observable, sino un parámetro, por lo que no hay un operador mecanocuántico para el tiempo. (La palabra ***observable*** significa en mecánica cuántica una propiedad física medible del sistema.) La Ecuación (5.14) debe deducirse mediante un tratamiento especial que omitimos. (*Véase* Ballentine, Sección

12-3.) La deducción de la Ecuación (5.14) muestra que Δt debe interpretarse como el tiempo de vida media del estado cuya incertidumbre en la energía es ΔE. A menudo se afirma que Δt en (5.14) es la duración de la medida de la energía; sin embargo, Aharonov y D. Bohm demostraron que "la energía puede medirse de forma reproducible en un tiempo arbitrariamente corto". [*Véase* Y. Aharonov y Bohm, *Phys. Rev.*, **122**, 1649 (1961); **134**, B1417 (1964).]

Consideremos ahora la posibilidad de asignar simultáneamente valores concretos a *tres* magnitudes físicas: A, B y C. Supongamos

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \tag{5.15}$$

$$[\hat{A}, \hat{C}] = 0 \tag{5.16}$$

¿Es ésto suficiente para asegurar que existen funciones propias simultáneas para los tres operadores? La Ecuación (5.15) asegura que podemos construir un conjunto común de funciones propias para $\hat{A}$ y $\hat{B}$, y la Ecuación (5.16) asegura que podemos construir un conjunto común de funciones propias para $\hat{A}$ y $\hat{C}$. Si estos dos conjuntos de funciones propias son idénticos, entonces tendremos un conjunto común de funciones propias para los tres operadores. De ahí que nos preguntemos si está determinado unívocamente (al margen de constantes multiplicativas) el conjunto de funciones propias del operador lineal $\hat{A}$. La respuesta es, en general, no. Si hay más de una función propia independiente para un valor propio de $\hat{A}$ (esto es, si hay degeneración), entonces cualquier combinación lineal de las funciones propias del autovalor degenerado es una función propia de $\hat{A}$ (Sección 3.6). Podría suceder que las combinaciones lineales adecuadas necesarias para obtener funciones propias de $\hat{B}$ fueran diferentes de las combinaciones lineales que dan las funciones propias de $\hat{C}$. Resulta, por tanto, que para tener un conjunto completo común de funciones propias de los tres operadores, es necesario que $[\hat{B}, \hat{C}] = 0$, además de que se cumplan las Ecuaciones (5.15) y (5.16). *Para tener un conjunto completo de funciones que sean simultáneamente funciones propias de varios operadores, cada operador debe conmutar con todos los demás.*

5.2 VECTORES

En la próxima sección, resolveremos el problema de los valores propios para el momento angular, que es una propiedad vectorial. Por tanto, haremos primero una revisión de los vectores.

Las propiedades físicas (por ejemplo, masa, longitud, energía) que están completamente especificadas por su magnitud, se denominan ***escalares***. Las propiedades físicas (por ejemplo, fuerza, velocidad, momento) que requieren la especificación de la magnitud y la dirección, se denominan ***vectores***. Un vector se representa mediante un segmento orientado cuya longitud y dirección proporcionan la magnitud y la dirección de la propiedad.

La suma de dos vectores **A** y **B** se define de la siguiente manera: se desplaza el primer vector, de modo que su origen se sitúe en el extremo final del segundo vector, manteniendo fija la dirección del primer vector. Se dibuja entonces un nuevo vector desde el origen del segundo vector hasta el extremo final del primero. (*Véase* Figura 5.1.) El producto de un vector por un escalar, $c\mathbf{A}$, se define como un vector cuya longitud es $|c|$ veces la del vector **A**, y cuya dirección es la misma dirección que la de **A** si c es positivo, o la contraria si c es negativo.

Para obtener una representación algebraica (así como geométrica) de los vectores, hacemos uso de las coordenadas cartesianas del espacio. Dibujamos un vector de longitud unidad dirigido a lo largo del eje positivo x, y lo llamamos **i**. (Sin relación con $i = \sqrt{-1}$.) Los vectores unitarios en las direcciones positivas de los ejes y y z se denominan **j** y **k** (Figura 5.2). Para representar cualquier vector **A** en términos de los tres vectores unitarios, primero desplazamos **A** de modo que su origen se sitúe en el origen de coordenadas, manteniendo su dirección durante el proceso. A continuación

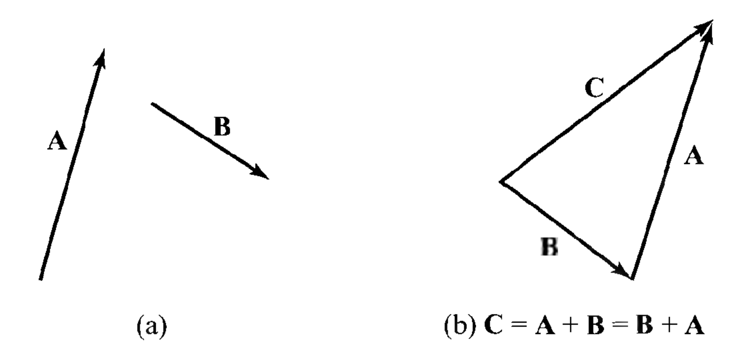


FIGURA 5.1 Suma de dos vectores.

determinamos las proyecciones de **A** en los ejes x, y y z: A_x, A_y y A_z. Usando la definición de suma de vectores, se deduce que (Figura 5.2)

$$\mathbf{A} = A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k} \qquad \textbf{(5.17)*}$$

Para especificar **A**, es suficiente con dar sus tres componentes: (A_x, A_y, A_z). Por tanto, podemos definir un vector en el espacio tridimensional como un conjunto ordenado de tres números.

Dos vectores **A** y **B** son iguales si y sólo si sus componentes correspondientes son iguales: $A_x = B_x$, $A_y = B_y$ y $A_z = B_z$. Por tanto, una ecuación vectorial es equivalente a tres ecuaciones escalares.

Para sumar dos vectores analíticamente, sumamos sus componentes correspondientes:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k} + B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k}$$

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = (A_x + B_x)\mathbf{i} + (A_y + B_y)\mathbf{j} + (A_z + B_z)\mathbf{k} \qquad \textbf{(5.18)*}$$

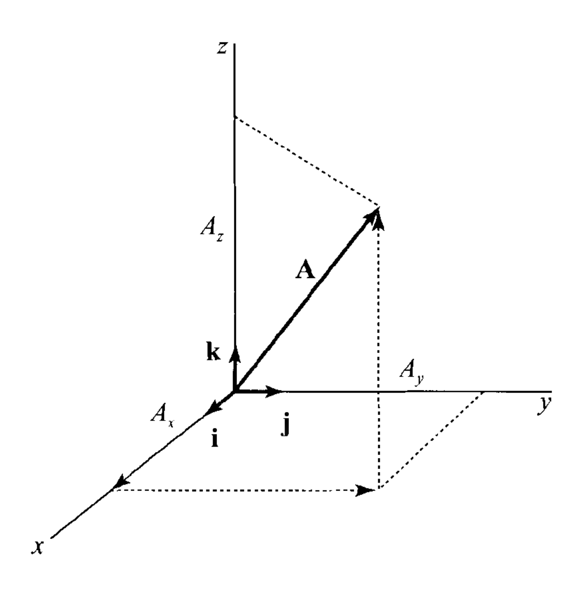


FIGURA 5.2 Vectores unitarios **i**, **j**, **k** y componentes de **A**.

Además, si c es un escalar, entonces

$$c\mathbf{A} = cA_x\mathbf{i} + cA_y\mathbf{j} + cA_z\mathbf{k} \tag{5.19*}$$

La ***magnitud*** A de un vector es su longitud y es, por tanto, un escalar. A menudo se utiliza la notación $|\mathbf{A}|$ para representar la magnitud de $\mathbf{A}$.

El ***producto escalar***, $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$, de dos vectores se define como

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = |\mathbf{A}||\mathbf{B}|\cos\theta = \mathbf{B}\cdot\mathbf{A} \tag{5.20*}$$

donde θ es el ángulo que forman los dos vectores. El producto escalar es un producto de tres magnitudes escalares, luego es un escalar. Nótese que $|\mathbf{A}|\cos\theta$ es la proyección de $\mathbf{A}$ sobre $\mathbf{B}$. De la definición de la suma vectorial, obtenemos que la proyección del vector $\mathbf{A}+\mathbf{B}$ sobre otro vector $\mathbf{C}$ es la suma de las proyecciones $\mathbf{A}$ y $\mathbf{B}$ sobre $\mathbf{C}$. Así pues,

$$(\mathbf{A}+\mathbf{B})\cdot\mathbf{C} = \mathbf{A}\cdot\mathbf{C} + \mathbf{B}\cdot\mathbf{C} \tag{5.21}$$

Puesto que los tres vectores unitarios $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ y $\mathbf{k}$ tienen longitud unidad y son perpendiculares entre sí, tenemos

$$\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{k} = \cos 0 = 1, \quad \mathbf{i}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{i} - \cos(\pi/2) = 0 \tag{5.22}$$

Utilizando la Ecuación (5.22), y la propiedad distributiva (5.21) tenemos

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = (A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k})\cdot(B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k})$$

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = A_xB_x + A_yB_y + A_zB_z \tag{5.23*}$$

donde seis de los nueve términos del producto escalar son cero.

Consideremos el producto escalar de un vector por sí mismo. De acuerdo con la Ecuación (5.20), tenemos

$$\mathbf{A}\cdot\mathbf{A} = |\mathbf{A}|^2 \tag{5.24*}$$

y utilizando la Ecuación (5.23), nos queda, por tanto

$$|\mathbf{A}| = (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2)^{1/2} \tag{5.25*}$$

Para vectores tridimensionales existe otro tipo de producto. El ***producto vectorial*** $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$ es un vector cuya magnitud es

$$|\mathbf{A}\times\mathbf{B}| = |\mathbf{A}||\mathbf{B}|\,\mathrm{sen}\,\theta \tag{5.26}$$

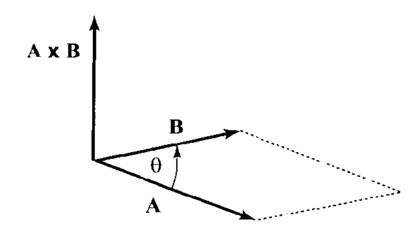


FIGURA 5.3 Producto vectorial de dos vectores.

y cuya dirección es perpendicular al plano definido por **A** y **B** de tal modo que **A**, **B** y $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ formen un sistema a derechas (al igual que los ejes x, y y z). (*Véase* Figura 5.3.) A partir de esta definición, se obtiene que

$$\mathbf{B} \times \mathbf{A} = -\mathbf{A} \times \mathbf{B} \tag{5.27}$$

Puede demostrarse también que (*Taylor y Mann*, Sección 10.2)

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{A} \times \mathbf{B} + \mathbf{A} \times \mathbf{C} \tag{5.28}$$

Para los tres vectores unitarios, tenemos

$$\mathbf{i} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} \times \mathbf{k} = \operatorname{sen} 0 = 0$$

$$\mathbf{i} \times \mathbf{j} = \mathbf{k}, \quad \mathbf{j} \times \mathbf{i} = -\mathbf{k}, \quad \mathbf{j} \times \mathbf{k} = \mathbf{i}, \quad \mathbf{k} \times \mathbf{j} = -\mathbf{i}, \quad \mathbf{k} \times \mathbf{i} = \mathbf{j}, \quad \mathbf{i} \times \mathbf{k} = -\mathbf{j}$$

Utilizando estas ecuaciones y la propiedad distributiva (5.28), encontramos

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k}) \times (B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k})$$

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = (A_yB_z - A_zB_y)\mathbf{i} + (A_zB_x - A_xB_z)\mathbf{j} + (A_xB_y - A_yB_x)\mathbf{k}$$

Como regla mnemotécnica, podemos expresar el producto vectorial como un determinante (*véase* Sección 8.3):

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ A_x & A_y & A_z \\ B_x & B_y & B_z \end{vmatrix} = \mathbf{i}\begin{vmatrix} A_y & A_z \\ B_y & B_z \end{vmatrix} - \mathbf{j}\begin{vmatrix} A_x & A_z \\ B_x & B_z \end{vmatrix} + \mathbf{k}\begin{vmatrix} A_x & A_y \\ B_x & B_y \end{vmatrix} \tag{5.29}$$

Definimos el operador vectorial ***nabla*** como

$$\boldsymbol{\nabla} \equiv \mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z} \tag{5.30)*}$$

De acuerdo con la Ecuación (3.23), el operador para el vector momento lineal es $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$.

El ***gradiente*** de una función $g(x, y, z)$ se define como el resultado de hacer actuar el operador nabla sobre la función:

$$\mathbf{grad}\, g(x, y, z) \equiv \boldsymbol{\nabla} g(x, y, z) \equiv \mathbf{i}\frac{\partial g}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial g}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial g}{\partial z} \tag{5.31)*}$$

El gradiente de una función escalar es una función vectorial. El vector $\boldsymbol{\nabla} g(x, y, z)$ representa la velocidad de cambio espacial de la función g. La componente x de $\boldsymbol{\nabla} g$ es la velocidad de cambio de g en la dirección x (y de modo similar para las otras dos componentes). Puede demostrarse que el vector $\boldsymbol{\nabla} g$ apunta en la dirección en la cual la velocidad de cambio de g es máxima. Según la Ecuación (4.26), la relación entre la fuerza y la energía potencial es

$$\mathbf{F} = -\boldsymbol{\nabla} V(x, y, z) = -\mathbf{i}\frac{\partial V}{\partial x} - \mathbf{j}\frac{\partial V}{\partial y} - \mathbf{k}\frac{\partial V}{\partial z} \tag{5.32}$$

Supongamos que las componentes de un vector son, cada una de ellas, funciones de algún parámetro t: $A_x = A_x(t)$, $A_y = A_y(t)$ y $A_z = A_z(t)$. Definimos la derivada del vector con respecto a t de la forma

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = \mathbf{i}\frac{dA_x}{dt} + \mathbf{j}\frac{dA_y}{dt} + \mathbf{k}\frac{dA_z}{dt}$$

La notación vectorial es una forma conveniente de representar las variables de una función. La función de onda de un sistema de dos partículas puede escribirse como $\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$.

Si $\mathbf{r}_1$ es el vector que va desde el origen hasta la partícula 1, entonces $\mathbf{r}_1$ tiene las componentes x_1, y_1, z_1 y la especificación de $\mathbf{r}_1$ equivale a la especificación de las tres coordenadas x_1, y_1, z_1. Esto es válido también para el vector $\mathbf{r}_2$, que va desde el origen hasta la partícula 2. Por tanto podemos escribir la función de onda como $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$. La notación vectorial se utiliza algunas veces en integrales. Por ejemplo, la integral de normalización sobre todo el espacio en la Ecuación (3.57) se escribe a menudo de la forma $\int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_n, t)|^2 d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_n$.

Vectores en el espacio n-dimensional. Para muchos propósitos, es útil generalizar la definición de vector a más de tres dimensiones. Un vector $\mathbf{A}$ en el espacio tridimensional puede definirse mediante su magnitud $|\mathbf{A}|$ y su dirección, o mediante sus tres componentes (A_x, A_y, A_z) en el sistema de coordenadas cartesianas. Por tanto, podemos definir un vector tridimensional como un conjunto de tres números reales ordenados (A_x, A_y, A_z). Un vector $\mathbf{B}$ en un "espacio" vectorial n-dimensional (algunas veces llamado hiperespacio), se define como un conjunto ordenado de n números reales (B_1, $B_2, \cdots$, B_n), donde B_1, $B_2, \cdots$, B_n son las ***componentes*** de $\mathbf{B}$. No debe preocuparnos que no podamos visualizar los vectores en un espacio n-dimensional.

Las variables de una función se denotan frecuentemente usando la notación vectorial n-dimensional. Por ejemplo, en lugar de escribir la función de onda de un sistema de dos partículas de la forma $\psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)$, podemos definir un vector de seis dimensiones $\mathbf{q}$ cuyas componentes sean $q_1 = x_1$, $q_2 = y_1$, $q_3 = z_1$, $q_4 = x_2$, $q_5 = y_2$, $q_6 = z_2$, y escribir la función de onda de la forma $\psi(\mathbf{q})$. Para un sistema de n-partículas, podemos definir $\mathbf{q}$ como un vector con $3n$ componentes y escribir la función de onda de la forma $\psi(\mathbf{q})$ y la integral de normalización sobre todo el espacio como $\int |\psi(\mathbf{q})|^2 d\mathbf{q}$.

En los métodos teóricos de determinación de geometrías de equilibrio moleculares, se utilizan vectores n-dimensionales (Sección 15.11). El resto de esta sección es de interés sólo para lo expuesto en la Sección 15.11, y no es necesario leerlo hasta que aquélla se estudie.

Dos vectores n-dimensionales son ***iguales*** si sus correspondientes componentes son iguales: $\mathbf{B} = \mathbf{C}$, si y sólo si $B_1 = C_1$, $B_2 = C_2, \cdots$, $B_n = C_n$. Así, en el espacio n-dimensional, una ecuación vectorial equivale a n ecuaciones escalares. La ***suma*** de dos vectores n-dimensionales $\mathbf{B}$ y $\mathbf{D}$ se define como el vector $(B_1 + D_1, B_2 + D_2, \cdots, B_n + D_n)$. La diferencia se define de forma similar. El vector $k\mathbf{B}$ se define como el vector $(kB_1, kB_2, \cdots, kB_n)$, donde k es un escalar. En el espacio tridimensional los vectores $k\mathbf{A}$, con $k > 0$, caen todos en la misma dirección. En el espacio n-dimensional, los vectores $k\mathbf{B}$ caen todos, también, en la misma dirección. Del mismo modo que los números (A_x, A_y, A_z) definen un punto en el espacio tridimensional, los números $(B_1, B_2, \cdots, B_n)$ definen un ***punto*** en el espacio n-dimensional.

La ***longitud*** (o ***magnitud*** o ***norma euclídea***) $|\mathbf{B}|$ (algunas veces denotada $||\mathbf{B}||$) de un vector real n-dimensional se define de la forma

$$|\mathbf{B}| = (\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})^{1/2} = (B_1^2 + B_2^2 + \cdots + B_n^2)^{1/2}$$

Un vector de longitud 1 se dice que está ***normalizado***.

El ***producto interno*** (o ***producto escalar***) $\mathbf{B} \cdot \mathbf{G}$ de dos vectores reales n-dimensionales $\mathbf{B}$ y $\mathbf{G}$, se define como el escalar

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{G} \equiv B_1 G_1 + B_2 G_2 + \cdots + B_n G_n$$

Si $\mathbf{B} \cdot \mathbf{G} = 0$, se dice que los vectores $\mathbf{B}$ y $\mathbf{G}$ son ***ortogonales***. El coseno del ángulo θ formado por dos vectores n-dimensionales $\mathbf{B}$ y $\mathbf{C}$ se define, como en la Ecuación (5.20), de la forma $\cos\theta \equiv \mathbf{B} \cdot \mathbf{C}/|\mathbf{B}||\mathbf{C}|$. De acuerdo con esta definición, se demuestra que $\cos\theta$ toma valores entre -1 y 1.

En el espacio tridimensional, los vectores unitarios $\mathbf{i} = (1,0,0)$, $\mathbf{j} = (0,1,0)$ y $\mathbf{k} = (0,0,1)$ son perpendiculares entre si. Además, cualquier vector puede expresarse como una combinación lineal de estos tres vectores [Ecuación (5.17)]. En el espacio vectorial real n-dimensional, los vectores

unitarios $\mathbf{e}_1 \equiv (1,0,0,\cdots,0)$, $\mathbf{e}_2 \equiv (0,1,0,\cdots,0)$, $\cdots$, $\mathbf{e}_n \equiv (0,0,0,\cdots,1)$ son ortogonales entre si. Puesto que el vector n-dimensional $\mathbf{B}$ es igual a $B_1\mathbf{e}_1 + B_2\mathbf{e}_2 + \cdots + B_n\mathbf{e}_n$, cualquier vector real n-dimensional puede expresarse como una combinación lineal de los n vectores unitarios $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \ldots, \mathbf{e}_n$. Se dice, por tanto, que este conjunto de n vectores forma una ***base*** en el espacio vectorial real n-dimensional. Puesto que los vectores $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \cdots, \mathbf{e}_n$ son ortogonales y están normalizados, forman una base ***ortonormal*** del espacio vectorial real. El producto escalar $\mathbf{B}\cdot\mathbf{e}_i$ da la componente de $\mathbf{B}$ en la dirección del vector de base $\mathbf{e}_i$. Un espacio vectorial tiene muchos conjuntos de base posibles. Cualquier conjunto de n vectores reales linealmente independientes puede utilizarse como base del espacio vectorial real n-dimensional.

Un vector tridimensional puede especificarse mediante sus tres componentes o mediante su longitud y su dirección. La dirección puede especificarse dando los tres ángulos que forma el vector con las mitades positivas de los ejes x, y y z. Estos ángulos son los ***ángulos directores*** del vector y varían entre 0° y 180°. El ángulo director del eje z queda, sin embargo, fijado al especificar los otros dos ángulos directores, de manera que solo son independientes dos ángulos directores. Un vector tridimensional puede, pues, especificarse dando su longitud y dos de sus ángulos directores. De modo análogo, en el espacio n-dimensional, los ángulos directores que forma un vector con cada vector unitario $\mathbf{e}_1,\mathbf{e}_2,\cdots,\mathbf{e}_n$, pueden determinarse utilizando la formula dada anteriormente para el coseno del ángulo que forman dos vectores. Un vector n-dimensional puede especificarse de este modo mediante su longitud y $n-1$ ángulos directores.

El gradiente de una función de tres variables se define como indica la Ecuación (5.31). El ***gradiente*** ∇f de una función $f(q_1, q_2, \cdots, q_n)$ de n variables, se define como el vector n-dimensional cuyas componentes son las primeras derivadas parciales de f:

$$\nabla f = (\partial f/\partial q_1)\mathbf{e}_1 + (\partial f/\partial q_2)\mathbf{e}_2 + \cdots + (\partial f/\partial q_n)\mathbf{e}_n$$

Hemos considerado espacios vectoriales reales n-dimensionales. La formulación de Dirac de la mecánica cuántica utiliza espacios vectoriales complejos de dimensión infinita, cuyo tratamiento omitimos.

5.3 MOMENTO ANGULAR DE UN SISTEMA DE UNA PARTÍCULA

En la Sección 3.3 determinamos las funciones propias y los valores propios del operador momento lineal $\hat{p}_x$. En esta sección abordamos el mismo problema para el momento angular de una partícula. El momento angular es importante en mecánica cuántica de la estructura atómica. Comenzamos revisando la mecánica clásica del momento angular.

Mecánica clásica del momento angular de una partícula. Consideremos una partícula de masa m en movimiento. Trazamos un sistema de coordenadas cartesianas fijo en el espacio y llamamos $\mathbf{r}$ al vector que va desde el origen hasta la posición instantánea de la partícula. Tenemos

$$\mathbf{r} = \mathbf{i}\,x + \mathbf{j}\,y + \mathbf{k}\,z \tag{5.33}$$

donde x, y y z son las coordenadas de la partícula en un instante dado. Estas coordenadas son funciones del tiempo. Definiendo el vector velocidad $\mathbf{v}$ como la derivada temporal del vector de posición, tenemos (Sección 5.2)

$$\mathbf{v} \equiv \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{i}\,\frac{dx}{dt} + \mathbf{j}\,\frac{dy}{dt} + \mathbf{k}\,\frac{dz}{dt} \tag{5.34}$$

$$v_x = dx/dt, \qquad v_y = dy/dt, \qquad v_z = dz/dt$$

Definimos el vector ***momento lineal*** de la partícula $\mathbf{p}$ mediante

$$\mathbf{p} \equiv m\mathbf{v} \tag{5.35)*}$$

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z \tag{5.36}$$

El ***momento angular*** $\mathbf{L}$ de la partícula con respecto al origen de coordenadas se define en mecánica clásica de la forma

$$\mathbf{L} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{p} \tag{5.37)*}$$

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \tag{5.38}$$

$$L_x = yp_z - zp_y, \qquad L_y = zp_x - xp_z, \qquad L_z = xp_y - yp_x \tag{5.39}$$

donde se ha utilizado la Ecuación (5.29). L_x, L_y y L_z son las componentes de $\mathbf{L}$ a lo largo de los ejes x, y y z. El vector momento angular $\mathbf{L}$ es perpendicular al plano definido por el vector de posición de la partícula $\mathbf{r}$ y su vector velocidad $\mathbf{v}$. (Figura 5.4).

El *torsor* $\boldsymbol{\tau}$ que actúa sobre una partícula se define como el producto vectorial de $\mathbf{r}$ por la fuerza $\mathbf{F}$ que actúa sobre la partícula: $\boldsymbol{\tau} \equiv \mathbf{r} \times \mathbf{F}$. Se demuestra fácilmente que (*Halliday y Resnick*, Sección 12.3) $\boldsymbol{\tau} = d\mathbf{L}/dt$. Cuando no actúa ningún torsor sobre la partícula, la velocidad de cambio de su momento angular es cero, es decir, su momento angular es constante (o se conserva). Para un planeta que gira alrededor del Sol, la fuerza gravitacional tiene dirección radial. Puesto que el producto vectorial de dos vectores paralelos es cero, no actúa ningún torque sobre el planeta y su momento angular se conserva.

Operadores momento angular orbital para una partícula. Vamos ahora con el tratamiento mecanocuántico. En mecánica cuántica hay dos tipos de momento angular, el ***momento angular orbital***, que proviene del movimiento de la partícula a través del espacio, y que es el análogo de la magnitud mecanoclásica $\mathbf{L}$, y el ***momento angular de espín*** (Capítulo 10), que es una propiedad intrínseca de muchas partículas microscópicas y que no tiene análogo mecanoclásico. Por el momento, consideramos solamente el momento angular orbital. Construimos los operadores mecanocuánticos para las componentes del momento angular orbital de un partícula reemplazando

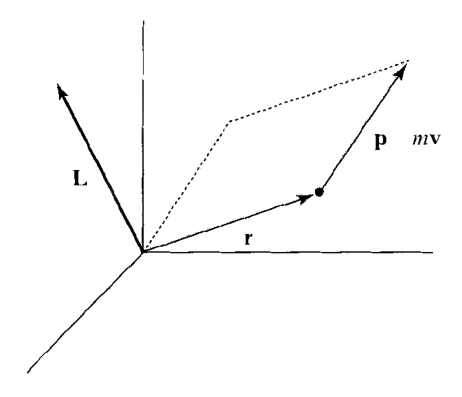


FIGURA 5.4 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$.

las coordenadas y los momentos en las ecuaciones clásicas (5.39) por sus correspondientes operadores [Ecuaciones (3.21)-(3.23)]. Obtenemos así

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right) \tag{5.40}$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{5.41}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \tag{5.42}$$

(Puesto que $\hat{y}\hat{p}_z = \hat{p}_z\hat{y}$, etc., no se presentan problemas de no conmutatividad al construir estos operadores.) Utilizando

$$\hat{L}^2 = |\hat{\mathbf{L}}|^2 = \hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \tag{5.43}$$

podemos construir el operador para el cuadrado del módulo del momento angular a partir de los operadores dados por las Ecuaciones (5.40) a (5.42).

Puesto que las relaciones de conmutación determinan a qué magnitudes físicas se pueden asignar simultáneamente valores definidos, investigamos esas relaciones para el momento angular. Haciendo actuar el operador $\hat{L}_y$ sobre una función dada $f(x,y,z)$, obtenemos

$$\hat{L}_y f = -i\hbar\left(z\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial z}\right)$$

y operando sobre esta ecuación con $\hat{L}_x$, nos queda

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f = -\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x} + yz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} - yx\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial x} + zx\frac{\partial^2 f}{\partial y\partial z}\right) \tag{5.44}$$

De modo análogo,

$$\hat{L}_x f = -i\hbar\left(y\frac{\partial f}{\partial z} - z\frac{\partial f}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y\hat{L}_x f = -\hbar^2\left(zy\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} - z^2\frac{\partial^2 f}{\partial x\partial y} - xy\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + x\frac{\partial f}{\partial y} + xz\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial y}\right) \tag{5.45}$$

Restando la Ecuación (5.44) de la (5.45), obtenemos

$$\hat{L}_x\hat{L}_y f - \hat{L}_y\hat{L}_x f = -\hbar^2\left(y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y}\right)$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \tag{5.46}$$

donde hemos usado relaciones del tipo

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x\partial z} \tag{5.47}$$ **(5.47)***

que son válidas para funciones que se comportan bien. Podríamos utilizar el mismo procedimiento para obtener los conmutadores $[\hat{L}_y, \hat{L}_z]$ y $[\hat{L}_z, \hat{L}_x]$, pero podemos ahorrar tiempo reparando en cierto tipo de simetría que presentan las Ecuaciones (5.40) a (5.42). Se entiende por ***permutación cíclica*** de x, y y z el cambio de x por y, y por z, y z por x. Si realizamos una permutación cíclica en $\hat{L}_x$ obtenemos $\hat{L}_y$, si la realizamos en $\hat{L}_y$ obtenemos $\hat{L}_z$ y si la hacemos en $\hat{L}_z$ obtenemos $\hat{L}_x$. Así, realizando dos permutaciones cíclicas sucesivas en la Ecuación (5.46), obtenemos

$$[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \qquad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y \tag{5.48}$$

Evaluemos ahora los conmutadores de $\hat{L}^2$ con cada uno de sus componentes usando las identidades de conmutadores dadas en la Sección 5.1:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\
&= [\hat{L}_y, \hat{L}_x]\hat{L}_y + \hat{L}_y[\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x]\hat{L}_z + \hat{L}_z[\hat{L}_z, \hat{L}_x] \\
&= -i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_z + i\hbar\hat{L}_z\hat{L}_y \\
[\hat{L}^2, \hat{L}_x] &= 0
\end{aligned} \tag{5.49*}$$

Puesto que una permutación cíclica de x, y y z deja la expresión $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ inalterada, si realizamos dos de dichas permutaciones en la Ecuación (5.49), obtenemos

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, \qquad [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0 \tag{5.50*}$$

¿A cuáles de las magnitudes L^2, L_x, L_y y L_z, se pueden asignar simultáneamente valores definidos? Puesto que $\hat{L}^2$ conmuta con cada uno de sus componentes, podemos especificar valores definidos para L^2 y para *una* cualquiera de sus componentes. Sin embargo, ninguna pareja de componentes de $\hat{\mathbf{L}}$ conmutan entre si, de modo que no podemos especificar más de una componente simultáneamente. (Hay una excepción a este enunciado de la que hablaremos enseguida.) Es habitual tomar L_z como la componente del momento angular que se especifica, junto con L^2. Nótese que al fijar $L^2 = |\mathbf{L}|^2$ no especificamos el vector $\mathbf{L}$, sino solamente su módulo. La especificación completa de $\mathbf{L}$ implicar fijar simultáneamente cada una de sus tres componentes, lo que normalmente no puede hacerse. En mecánica clásica, cuando el momento angular se conserva, cada una de sus tres componentes tiene un valor definido. En mecánica cuántica, cuando el operador momento angular se conserva, sólo es posible especificar su magnitud y una de sus componentes.

Podríamos intentar determinar los valores propios y las funciones propias comunes de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ usando las expresiones para estos operadores en coordenadas cartesianas. Sin embargo, encontraríamos que las ecuaciones en derivadas parciales que se obtienen no son separables. Por esta razón, realizamos una transformación a ***coordenadas polares esféricas*** (Figura 5.5). La coordenada r es la distancia desde el origen al punto (x, y, z); el ángulo θ es el que forma el vector $\mathbf{r}$ con la parte positiva del eje z; y el ángulo ϕ es el que forma la proyección del vector $\mathbf{r}$ en el plano xy con la parte positiva del eje x. (En los libros de matemáticas suelen intercambiarse los ángulos θ y ϕ.) Usando las correspondientes relaciones trigonométricas, se obtiene

$$x = r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi, \qquad y = r\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi, \qquad z = r\cos\theta \tag{5.51}$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \qquad \cos\theta = \frac{z}{(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}}, \qquad \tan\phi = y/x \tag{5.52}$$

Para transformar los operadores momento angular a coordenadas polares esféricas, hemos de expresar las derivadas parciales $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en esas coordenadas. [Esta transformación puede omitirse, si se desea, y continuar leyendo a partir de la Ecuación (5.64)]

Para realizar esta transformación, usamos la *regla de la cadena*. Supongamos que tenemos una función de r, θ y ϕ: $f(r, \theta, \phi)$. Efectuemos un cambio de las variables independientes de f definido por la relaciones

$$r = r(x, y, z), \qquad \theta = \theta(x, y, z), \qquad \phi = \phi(x, y, z)$$

La función f pasa a depender de x, y y z como sigue:

$$f[r(x, y, z), \theta(x, y, z), \phi(x, y, z)] = g(x, y, z)$$

Por ejemplo, supongamos que $f(r, \theta, \phi) = 3r\cos\theta + 2\tan^2\phi$. Utilizando las Ecuaciones (5.52), obtenemos $g(x, y, z) = 3z + 2y^2x^{-2}$.

La regla de la cadena nos dice cómo están relacionadas las derivadas parciales de $g(x, y, z)$ con las de $f(r, \theta, \phi)$. Concretamente, tenemos

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{y,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta}\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z} \tag{5.53}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi}\left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta}\left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z} \tag{5.54}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial f}{\partial r}\right)_{\theta,\phi}\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_{r,\phi}\left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial f}{\partial \phi}\right)_{r,\theta}\left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{x,y} \tag{5.55}$$

Para convertir estas expresiones en ecuaciones de operadores, eliminamos las funciones f y g, con lo que obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \phi} \tag{5.56}$$

y ecuaciones similares para $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$. La tarea ahora es evaluar las derivadas parciales tales como $(\partial r/\partial x)_{y,z}$. Tomando la derivada parcial de la primera de las Ecuaciones (5.52) con respecto a x, y manteniendo constantes y y z, obtenemos

$$2r\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = 2x = 2r\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$$

$$\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \mathrm{sen}\,\theta\cos\phi \tag{5.57}$$

Derivando $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ con respecto a y y con respecto a z, nos queda

$$\left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z} = \mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi, \qquad \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{x,y} = \cos\theta \tag{5.58}$$

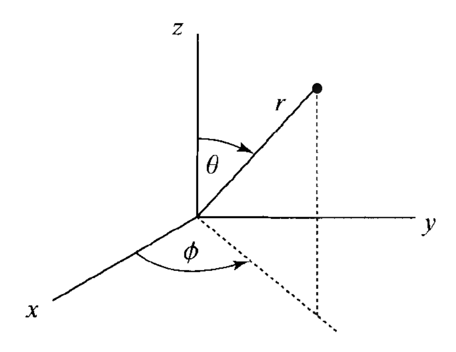


FIGURA 5.5 Coordenadas polares esféricas.

A partir de la segunda de las Ecuaciones (5.52), obtenemos

$$-\operatorname{sen}\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{xz}{r^3}$$

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \tag{5.59}$$

y también

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\theta\operatorname{sen}\phi}{r}, \qquad \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right)_{x,y} = -\frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \tag{5.60}$$

Usando $\tan\phi = y/x$, obtenemos

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{y,z} = -\frac{\operatorname{sen}\phi}{r\operatorname{sen}\theta}, \qquad \left(\frac{\partial\phi}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{\cos\phi}{r\operatorname{sen}\theta}, \qquad \left(\frac{\partial\phi}{\partial z}\right)_{x,y} = 0 \tag{5.61}$$

Sustituyendo las Ecuaciones (5.57), (5.59) y (5.61) en la Ecuación (5.56) nos queda

$$\frac{\partial}{\partial x} = \operatorname{sen}\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\operatorname{sen}\phi}{r\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{5.62}$$

De un modo análogo,

$$\frac{\partial}{\partial y} = \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\operatorname{sen}\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{5.63}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{5.64}$$

Disponemos finalmente de todo lo necesario para expresar las componentes del momento angular en coordenadas polares esféricas. Sustituyendo las Ecuaciones (5.51), (5.63) y (5.64) en la (5.40), nos queda

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left[r\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi\left(\cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\right) - r\cos\theta\left(\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\operatorname{sen}\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)\right]$$

$$\hat{L}_x - i\hbar\left(\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{5.65}$$

Obtenemos también

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\phi\operatorname{sen}\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right) \tag{5.66}$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{5.67}$$

Elevando al cuadrado cada uno de los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$, y sumándolos, construimos el operador $\hat{L}^2$ [Ecuación (5.43)]. El resultado es (Problema 5.16):

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right) \tag{5.68}$$

Aunque los operadores momento angular dependen de las tres coordenadas cartesianas x, y y z, sólo son función de las dos coordenadas polares esféricas θ y ϕ.

Valores propios y funciones propias del momento angular orbital de una partícula. Determinemos ahora las funciones propias comunes de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, a las que llamaremos Y. Como estos operadores dependen solamente de θ y de ϕ, Y será una función de estas dos coordenadas: $Y = Y(\theta, \phi)$. (Por supuesto, como los operadores son lineales, podemos multiplicar Y por una función arbitraria de r, y seguirá siendo función propia de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_z$.) Hemos de resolver las ecuaciones

$$\hat{L}_z Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi) \tag{5.69}$$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = cY(\theta, \phi) \tag{5.70}$$

donde b y c son los valores propios de $\hat{L}_z$ y de $\hat{L}^2$. Usando el operador $\hat{L}_z$, tenemos

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y(\theta, \phi) = bY(\theta, \phi) \tag{5.71}$$

Puesto que el operador que aparece en esta ecuación no contiene el ángulo θ, podemos intentar separar las variables escribiendo

$$Y(\theta, \phi) = S(\theta)T(\phi) \tag{5.72}$$

La Ecuación (5.71) se transforma en

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} [S(\theta)T(\phi)] = bS(\theta)T(\phi)$$

$$-i\hbar S(\theta) \frac{dT(\phi)}{d\phi} = bS(\theta)T(\phi)$$

$$\frac{dT(\phi)}{T(\phi)} = \frac{ib}{\hbar} d\phi$$

$$T(\phi) = Ae^{ib\phi/\hbar} \tag{5.73}$$

donde A es una constante arbitraria.

¿Es T admisible como función propia?. La respuesta es no, ya que no es, en general, una función monoevaluada. Si añadimos 2π a ϕ, nos encontramos en el mismo punto del espacio, y T no debe cambiar cuando esto ocurra. Para que T sea monoevaluada, hemos de imponer la restricción

$$T(\phi + 2\pi) = T(\phi)$$

$$Ae^{ib\phi/\hbar} e^{ib2\pi/\hbar} = Ae^{ib\phi/\hbar}$$

$$e^{ib2\pi/\hbar} = 1 \tag{5.74}$$

Para que se cumpla la relación $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \operatorname{sen} \alpha = 1$, hemos de tomar $\alpha = 2\pi m$, donde

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \cdots$$

La Ecuación (5.74), por tanto, da

$$2\pi b/\hbar = 2\pi m$$

$$b = m\hbar, \qquad m = \cdots -2, -1, 0, 1, \ldots \tag{5.75}$$

y la Ecuación (5.73) queda como sigue

$$T(\phi) = Ae^{im\phi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{5.76}$$

Los valores propios de la componente z del momento angular están pues cuantizados.

La constante A se fija normalizando la función T. Consideremos primero la normalización de una función dada F que depende de r, θ y ϕ. Los intervalos de variación de las variables independientes son (*véase* Figura 5.5)

$$0 \leq r \leq \infty, \qquad 0 \leq \theta \leq \pi, \qquad 0 \leq \phi \leq 2\pi \qquad \textbf{(5.77)*}$$

El diferencial de volumen infinitesimal en coordenadas polares esféricas (*Taylor y Mann*, Sección 13.9), es

$$d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta dr\, d\theta\, d\phi \qquad \textbf{(5.78)*}$$

Esta expresión da el volumen de una región del espacio infinitesimal en el que las coordenadas polares esféricas varían entre r y $r + dr$, θ y $\theta + d\theta$, y ϕ y $\phi + d\phi$. La condición de normalización para F en coordenadas polares esféricas es, por tanto,

$$\int_0^{\infty} \left[\int_0^{\pi} \left[\int_0^{2\pi} \left| F^2(r,\theta,\phi) \right| d\phi \right] \operatorname{sen}\theta d\theta \right] r^2 dr = 1 \qquad (5.79)$$

Si F resulta tener la forma

$$F(r,\theta,\phi) = R(r)S(\theta)T(\phi)$$

entonces, utilizando la identidad integral (3.74), se obtiene para la Ecuación (5.79)

$$\int_0^{\infty} \left| R^2(r) \right| r^2 dr \int_0^{\pi} \left| S^2(\theta) \right| \operatorname{sen}\theta d\theta \int_0^{2\pi} \left| T^2(\phi) \right| d\phi = 1$$

y es más cómodo normalizar cada término de F por separado

$$\int_0^{\infty} \left| R^2 \right| r^2 dr = 1, \qquad \int_0^{\pi} \left| S^2 \right| \operatorname{sen}\theta d\theta = 1, \qquad \int_0^{2\pi} \left| T^2 \right| d\phi = 1 \qquad (5.80)$$

(Hicimos lo mismo con las funciones de onda de la partícula en la caja tridimensional.) Por tanto,

$$\int_0^{2\pi} \left(Ae^{im\phi} \right)^* Ae^{im\phi} d\phi = 1 = |A|^2 \int_0^{2\pi} d\phi$$

$$|A| = (2\pi)^{\ 1/2}$$

$$T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}, \qquad m - 0, \pm 1, \pm 2, \pm ... \qquad (5.81)$$

Resolvamos ahora la ecuación $\hat{L}^2 Y = cY$ [Ecuación (5.70)] para obtener los valores propios c de $\hat{L}^2$. Utilizando las Ecuaciones (5.68) para $\hat{L}^2$, (5.72) para Y, y (5.81), obtenemos

$$-\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) \left(S(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \right) = cS(\theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

$$\frac{d^2 S}{d\theta^2} + \cot\theta \frac{dS}{d\theta} - \frac{m^2}{\operatorname{sen}^2\theta} S = -\frac{c}{\hbar^2} S \qquad (5.82)$$

Para resolver la Ecuación (5.82) hay que llevar a cabo ciertas manipulaciones tediosas que pueden omitirse si se desea, continuando la lectura por la Ecuación (5.91). Primero, por conveniencia, se realiza un cambio de variable independiente mediante la sustitución

$$w = \cos\theta \tag{5.83}$$

Esto transforma la función S en una función nueva de w:

$$S(\theta) = G(w) \tag{5.84}$$

La regla de la cadena proporciona

$$\frac{dS}{d\theta} = \frac{dG}{dw}\frac{dw}{d\theta} = -\operatorname{sen}\theta\frac{dG}{dw} = -(1-w^2)^{1/2}\frac{dG}{dw} \tag{5.85}$$

Para calcular $d^2S/d\theta^2$ usamos el álgebra de operadores

$$\frac{d}{d\theta} = -(1-w^2)^{1/2}\frac{d}{dw}$$

$$\frac{d^2}{d\theta^2} = (1-w^2)^{1/2}\frac{d}{dw}(1-w^2)^{1/2}\frac{d}{dw}$$

$$\frac{d^2}{d\theta^2} = (1-w^2)\frac{d^2}{dw^2} + (1-w^2)^{1/2}\left(\tfrac{1}{2}\right)(1-w^2)^{-1/2}(-2w)\frac{d}{dw}$$

$$\frac{d^2S}{d\theta^2} = (1-w^2)^{1/2}\frac{d^2G}{dw^2} - w\frac{dG}{dw} \tag{5.86}$$

Usando las Ecuaciones (5.86) y (5.85), y la relación $\cot\theta = \cos\theta/\operatorname{sen}\theta = w/(1-w^2)^{1/2}$, llegamos a la siguiente expresión para la Ecuación (5.82)

$$(1-w^2)\frac{d^2G}{dw^2} - 2w\frac{dG}{dw} + \left[\frac{c}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-w^2}\right]G(w) = 0 \tag{5.87}$$

El intervalo de variación de w es $-1 \le w \le 1$.

Para obtener una relación de recurrencia de dos términos al tomar una solución en serie de potencias, hemos de realizar el siguiente cambio de variable dependiente

$$G(w) = (1-w^2)^{|m|/2}H(w) \tag{5.88}$$

Derivando esta ecuación, calculamos G' y G'', y, después de dividir por $(1-w^2)^{|m|/2}$, la Ecuación (5.87) se transforma en

$$(1-w^2)H'' - 2(|m|+1)wH' + [c\hbar^{-2} - |m|\,(|m|+1)]H = 0 \tag{5.89}$$

Probamos ahora con una solución en serie de potencias para H:

$$H(w) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j w^j \tag{5.90}$$

Derivando [compárese con las Ecuaciones (4.38) a (4.40)], obtenemos

$$H'(w) = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j w^{j-1}$$

$$H''(w) = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1)a_j w^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty}(j+2)(j+1)a_{j+2}w^j$$

Sustituyendo estas series de potencias en la Ecuación (5.89), se obtiene, después de combinar las sumas

$$\sum_{j=0}^{\infty}\left[(j+2)(j+1)a_{j+2} + \left(-j^2 - j - 2\,|m|\,j + \frac{c}{\hbar^2} - |m|^2 - |m|\right)a_j\right]w^j = 0$$

Igualando a cero el coeficiente de w^i, obtenemos la relación de recurrencia

$$a_{j+2} = \frac{[(j+|m|)(j+|m|+1) - c/\hbar^2]}{(j+1)(j+2)} a_j \tag{5.91}$$

Como en el caso del oscilador armónico, la solución general de la Ecuación (5.89) es una combinación lineal arbitraria de una serie de potencias pares (cuyos coeficientes quedan determinados conociendo a_0) y una serie de potencias impares (cuyos coeficientes quedan determinados conociendo a_1). Puede demostrase que la serie infinita que define la relación de recurrencia (5.91) no da funciones de onda que se comporten bien. [Muchos textos señalan que la serie infinita diverge en $w = \pm 1$. Sin embargo, ésta no es razón suficiente para rechazar la serie infinita, ya que las funciones propias pueden ser cuadráticamente integrables, incluso valiendo infinito en dos puntos. [Para un estudio más cuidadoso, *véase* M. Whippman, *Am. J. Phys.*, **34**, 656 (1966).] Por tanto, como en el caso del oscilador armónico, debemos truncar una de las series de manera que el último término sea $a_k w^k$, y eliminar la otra serie haciendo que a_0 o a_1 sean iguales a cero, según que k sea par o impar.

Igualando a cero el coeficiente de a_k en la Ecuación (5.91), obtenemos

$$c = \hbar^2(k+|m|)(k+|m|+1), \qquad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.92}$$

Puesto que $|m|$ toma los valores 0, 1, 2,..., la cantidad $k + |m|$ toma los valores 0, 1, 2,.... Definimos por tanto el número cuántico l de la forma

$$l \equiv k + |m| \tag{5.93}$$

con lo que los valores propios del cuadrado del módulo del momento angular viene dados por

$$c = l(l+1)\hbar^2, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.94}$$

El módulo del momento angular orbital de la partícula es

$$|\mathbf{L}| - [l(l+1)]^{1/2}\hbar \tag{5.95}$$

La Ecuación (5.93) indica que $|m| \leq l$; así, los valores posibles que puede tomar m son

$$m = -l, -l+1, -l+2, ..., -1, 0, 1, ..., l-2, l-1, l \tag{5.96}$$

Examinemos las funciones propias del momento angular. De acuerdo con las Ecuaciones (5.83), (5.84), (5.88), (5.90) y (5.93), el factor theta de las funciones propias viene dado por

$$S_{l,m}(\theta) = \operatorname{sen}^{|m|}\theta \sum_{\substack{j=1,3,\ldots \\ \text{ó } j=0,2,\ldots}}^{l-|m|} a_j \cos^j\theta \tag{5.97}$$

donde la suma se extiende sobre los valores pares o los impares de j, según que $l - \ m|$ sea par o impar. Los coeficientes a_j satisfacen la relación de recurrencia (5.91), que, usando la Ecuación (5.94), puede reescribirse de la forma

$$a_{j+2} = \frac{[(j+|m|)(j+|m|+1) - l(l+1)}{(j+1)(j+2)} a_j \tag{5.98}$$

Las funciones propias de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ vienen dadas, de acuerdo con las Ecuaciones (5.72) y (5.81), por

$$Y_l^m(\theta, \phi) = S_{l,m}(\theta)T(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} S_{l,m}(\theta) e^{im\phi} \tag{5.99*}$$

EJEMPLO Determine $Y_l^m(\theta, \phi)$ y los valores propios de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_z$, para (a) $l = 0$, y (b) $l = 1$. (a) Para $l = 0$, la Ecuación (5.96) da $m = 0$, y la Ecuación (5.97) queda como sigue

$$S_{0,0}(\theta) = a_0 \tag{5.100}$$

La condición de normalización (5.80) da

$$\int_0^{\pi} |a_0^2| \operatorname{sen}\theta d\theta = 1 = 2\,|a_0^2|$$
$$|a_0| = 2^{-1/2}$$

y según la Ecuación (5.99), nos queda

$$Y_0^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \tag{5.101}$$

[Evidentemente, la función (5.101) es una función propia de los operadores $\hat{L}^2$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$ —Ecuaciones (5.65) a (5.68)] Para $l = 0$, la función propia no depende de los ángulos; se dice que para $l = 0$ las funciones propias tienen ***simetría esférica***.

Para $l = 0$ y $m = 0$, las Ecuaciones (5.69), (5.70), (5.75) y (5.94) dan los valores propios siguientes: $c = 0$ para el operador $\hat{L}^2$, y $b = 0$ para el operador $\hat{L}_z$.

(b) Para $l = 1$, los valores posibles de m según la Ecuación (5.96) son $-1, 0$ y 1. Para $|m| = 1$, la Ecuación (5.97) da

$$S_{1,\pm1}(\theta) = a_0 \operatorname{sen}\theta \tag{5.102}$$

El valor de a_0 en esta función no es necesariamente el mismo el mismo que el de la función (5.100). Normalizando, obtenemos

$$1 = |a_0^2| \int_0^{\infty} \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}\theta d\theta = |a_0^2| \int_{-1}^{1} (1 - w^2) dw$$
$$|a_0| = \sqrt{3}/2$$

donde hemos realizado la sustitución $w = \cos\theta$. Así, $S_{1,\pm1} = (3^{1/2}/2)\operatorname{sen}\theta$, y la Ecuación (5.99) da

$$Y_1^1 = (3/8\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}, \qquad Y_1^{-1} = (3/8\pi)^{1/2} \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi} \tag{5.103}$$

Para $l = 1$ y $m = 0$, la Ecuación (5.97) da $S_{1,0} = a_1 \cos\theta$. Normalizando, obtenemos $S_{1,0} = (3/2)^{1/2}\cos\theta$, de modo que $Y_1^0 = (3/4\pi)^{1/2}\cos\theta$.

Para $l = 1$, la Ecuación (5.94) da $2\hbar^2$ como valor propio de $\hat{L}^2$; para $m = -1$, 0 y 1, los valores propios de $\hat{L}_z$, según la Ecuación (5.75), son $-\hbar, 0$ y $\hbar$, respectivamente.

Las funciones $S_{l,m}(\theta)$ son bien conocidas en matemáticas, ya que son las *funciones asociadas de Legendre* multiplicadas por una constante de normalización. Las funciones asociadas de Legendre $P_l^{|m|}(w)$ se definen del siguiente modo:

$$P_l^{|m|}(w) \equiv \frac{1}{2^l l!}(1 - w^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{dw^{l+|m|}}(w^2 - 1)^l, \qquad l = 0, 1, 2, ... \tag{5.104}$$

y algunas de ellas son

$$\begin{aligned} &P_0^0(w) = 1 & &P_2^0(w) = \frac{1}{2}(3w^2 - 1) \\ &P_1^0(w) = w & &P_2^1(w) = 3w(1 - w^2)^{1/2} \\ &P_1^1(w) = (1 - w^2)^{1/2} & &P_2^2(w) = 3 - 3w^2 \end{aligned} \tag{5.105}$$

TABLA 5.1	$S_{l,m}(\theta)$
$l = 0$:	$S_{0,0} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
$l = 1$:	$S_{1,0} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$
	$S_{1,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{3}\,\text{sen}\,\theta$
$l = 2$:	$S_{2,0} = \frac{1}{4}\sqrt{10}(3\cos^2\theta - 1)$
	$S_{2,\pm1} = \frac{1}{2}\sqrt{15}\,\text{sen}\,\theta\cos\theta$
	$S_{2,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\,\text{sen}^2\theta$
$l = 3$:	$S_{3,0} = \frac{3}{4}\sqrt{14}(\frac{5}{3}\cos^3\theta - \cos\theta)$
	$S_{3,\pm1} = \frac{1}{8}\sqrt{42}\,\text{sen}\,\theta(5\cos^2\theta - 1)$
	$S_{3,\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\,\text{sen}^2\theta\cos\theta$
	$S_{3,\pm3} = \frac{1}{8}\sqrt{70}\,\text{sen}^3\theta$

Puede demostrase que (*Pauling y Wilson*, página 129)

$$S_{l,m}(\theta) = \left[\frac{2l+1}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta) \tag{5.106}$$

Las Ecuaciones (5.106) y (5.104) dan la fórmula explícita para el factor theta normalizado de las funciones propias del momento angular. Utilizando la Ecuación (5.106), construimos la Tabla 5.1, en la que se incluyen los factores theta para las primeras funciones propias del momento angular.

Las funciones propias de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ se denominan ***armónicos esféricos*** (o *armónicos de superficie*), y, de acuerdo con las Ecuaciones (5.106) y (5.99), vienen dados por

$$Y_l^m(\theta,\phi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi} \tag{5.107}$$

La fase de la constante de normalización de los armónicos esféricos es arbitraria (*véase* la Sección 1.7); muchos textos utilizan un convenio para la fase, diferente al de la Ecuación (5.107). Por tanto, Y_l^m puede diferir de un texto a otro en un signo menos.

En resumen, las funciones propias y los valores propios del momento angular orbital de una partícula [Ecuaciones (5.69), (5.70), (5.75) y (5.94)] son

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta,\phi), \qquad l = 0, 1, 2, ... \tag{5.108*}$$

$$\hat{L}_z Y_l^m(\theta,\phi) = m\hbar Y_l^m(\theta,\phi), \qquad m = -l, -l+1, ..., l-1, l \tag{5.109*}$$

donde las funciones propias vienen dadas por la Ecuación (5.107). Con frecuencia, se utiliza el símbolo m_l en lugar de m para el número cuántico de L_z.

Puesto que $l \geq |m|$, el módulo $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$ del momento angular orbital **L** es mayor que el módulo $|m|\hbar$ de su componente z, L_z, salvo cuando $l = 0$. Si el módulo del momento angular pudiese ser igual al de su componente z, las componentes x e y del momento angular serían iguales a cero, y tendríamos especificadas las tres componentes de **L**. Sin embargo, puesto que las componentes del momento angular no conmutan entre si, esto no puede ocurrir. La única excepción es cuando l es igual a cero. En este caso, el valor propio de $|\mathbf{L}|^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ es cero y, necesariamente, las tres componentes L_x, L_y y L_z deben tener también valor propio cero. Según la Ecuación (5.12), las incertidumbres en las componentes del momento angular satisfacen

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2}\left|\int \Psi^*[\hat{L}_x, \hat{L}_y]\Psi d\tau\right| = \frac{\hbar}{2}\left|\int \Psi^*\hat{L}_z\Psi d\tau\right| \tag{5.110}$$

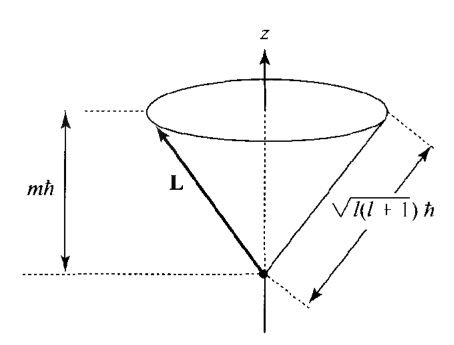


FIGURA 5.6 Orientación de **L**.

y las dos ecuaciones similares a esta que se obtienen realizando permutaciones cíclicas. Cuando los valores propios de $\hat{L}_z$, $\hat{L}_y$, y $\hat{L}_x$ son cero, $\hat{L}_x\Psi = 0$, $\hat{L}_y\Psi = 0$ y $\hat{L}_z\Psi = 0$, y los miembros a la derecha de la Ecuación (5.110) y las otras dos similares valen cero, con lo que está permitido que $\Delta L_x = \Delta L_y = \Delta L_z = 0$. ¿Qué ocurre entonces con lo dicho en la Sección 5.1 respecto a que dos operadores deben conmutar para tener funciones propias simultaneas? La respuesta es que este teorema se refiere a la posibilidad de tener un conjunto completo de funciones propias de un operador, que sean funciones propias de otro operador. Así, incluso si $\hat{L}_x$ y $\hat{L}_z$ no conmutan, es posible que *alguna* de las funciones propias de L_z (aquéllas con $l = m = 0$) sea también función propia de $\hat{L}_x$. Sin embargo, es imposible que *todas* las funciones propias de $\hat{L}_z$ sean también funciones propias de $\hat{L}_x$.

Como no podemos especificar L_x y L_y, el vector **L** está situado en cualquier lugar sobre la superficie de un cono de altura $m\hbar$ cuyo eje es el eje z y cuya generatriz es $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ (Figura 5.6). En la Figura 5.7 se muestran las orientaciones posibles de **L** con respecto al eje z para el caso $l = 1$. Para cada valor propio de $\hat{L}^2$ hay $2l + 1$ funciones propias diferentes Y_l^m, correspondientes a los $2l + 1$ valores de m. Los valores propios de $\hat{L}^2$ están, pues, $2l + 1$ veces degenerados. El término ***degeneración*** es aplicable a los valores propios de cualquier operador, no sólo a los del Hamiltoniano. El eje z no tiene, desde luego, nada especial, ya que todas las direcciones del espacio son equivalentes. Si hubiésemos preferido especificar L^2 y L_x (en lugar de L_z), habríamos obtenido para L_x los mismos valores propios que hemos encontrado para L_z. Sin embargo, es más fácil resolver la ecuación de valores propios de $\hat{L}_z$, ya que el operador $\hat{L}_z$ tiene una forma muy

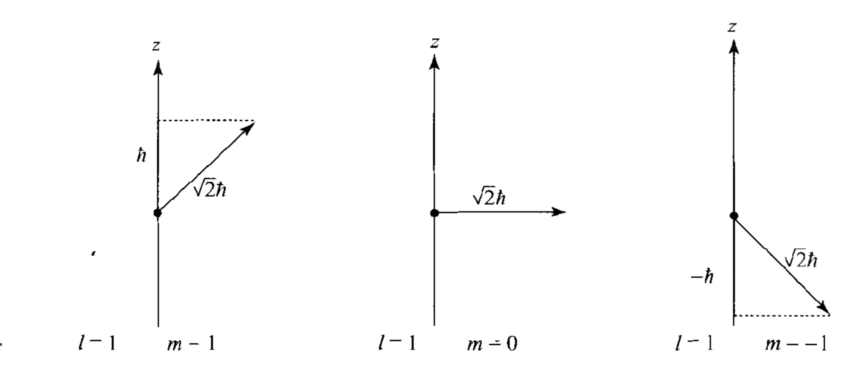


FIGURA 5.7 Orientaciones de **L** para l=1.

sencilla en coordenadas polares esféricas, que contiene solamente el ángulo de rotación φ alrededor del eje z.

5.4 EL MÉTODO DE LOS OPERADORES ESCALERA PARA EL MOMENTO ANGULAR

Hemos obtenido los valores propios de $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ expresando estos operadores momento angular orbital como operadores diferenciales y resolviendo las ecuaciones diferenciales resultantes. Vamos a demostrar ahora que es posible determinar estos valores propios utilizando solamente relaciones de conmutación entre operadores. La formulación que se desarrolla en esta sección es aplicable a cualesquiera operadores que satisfagan las relaciones de conmutación del momento angular. Concretamente, es aplicable al momento angular de espín (Capítulo 10), además de al momento angular orbital.

Hemos empleado el signo L para el momento angular orbital. Ahora, sin embargo, usaremos el signo M para indicar que vamos a tratar con cualquier tipo de momento angular. Tenemos tres operadores lineales, $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$ y $\hat{M}_z$, y todo los que sabemos sobre ellos es que satisfacen las relaciones de conmutación [similares a las dadas por las Ecuaciones (5.46) a (4.48)]

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\hat{M}_z, \qquad [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\hat{M}_x, \qquad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\hat{M}_y \tag{5.111}$$

Definimos el operador $\hat{M}^2$ como

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \tag{5.112}$$

Nuestro problema es determinar los valores propios de $\hat{M}^2$ y de $\hat{M}_z$.

Comenzamos evaluando los conmutadores de $\hat{M}^2$ con sus componentes, usando las Ecuaciones (5.111) y (5.112). El trabajo es idéntico al que realizamos para obtener las Ecuaciones (5.49) y (5.50), así que tenemos

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \tag{5.113}$$

Según estas expresiones, podemos tener funciones propias simultaneas de $\hat{M}^2$ y de $\hat{M}_z$.

A continuación, definimos dos nuevos operadores: el ***operador ascendente*** $\hat{M}_+$, y el ***operador descendente*** $\hat{M}_-$:

$$\hat{M}_+ \equiv \hat{M}_x + i\hat{M}_y \tag{5.114}$$

$$\hat{M}_- \equiv \hat{M}_x - i\hat{M}_y \tag{5.115}$$

Éstos son ejemplos de ***operadores escalera***. En breve aclararemos la razón de esta terminología. Investiguemos las propiedades de estos operadores. Tenemos

$$\begin{aligned}\hat{M}_+\hat{M}_- &= (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) = \hat{M}_x(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) + i\hat{M}_y(\hat{M}_x - i\hat{M}_y)\\ &= \hat{M}_x^2 - i\hat{M}_x\hat{M}_y + i\hat{M}_y\hat{M}_x + \hat{M}_y^2 = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + i[\hat{M}_y, \hat{M}_x]\\ \hat{M}_+\hat{M}_- &= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar\hat{M}_z \end{aligned} \tag{5.116}$$

y, de un modo análogo hallamos

$$\hat{M}_-\hat{M}_+ = \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar\hat{M}_z \tag{5.117}$$

Para los conmutadores de estos operadores con $\hat{M}_z$, tenemos

$$[\hat{M}_+, \hat{M}_z] = [\hat{M}_x + i\hat{M}_y, \hat{M}_z] = [\hat{M}_x, \hat{M}_z] + i[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = -i\hbar\hat{M}_y - \hbar\hat{M}_x$$

$$[\hat{M}_+, \hat{M}_z] = -\hbar\hat{M}_+$$

$$\hat{M}_+\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_+ - \hbar\hat{M}_+ \qquad (5.118)$$

donde hemos usado la Ecuación (5.111). Asimismo, obtenemos

$$\hat{M}_-\hat{M}_z = \hat{M}_z\hat{M}_- + \hbar\hat{M}_- \qquad (5.119)$$

Llamando Y a las funciones propias comunes de $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$, nos queda

$$\hat{M}^2 Y = cY \qquad (5.120)$$

$$\hat{M}_z Y = bY \qquad (5.121)$$

donde c y b son los valores propios. Haciendo actuar el operador $\hat{M}_+$ sobre la Ecuación (5.121), obtenemos

$$\hat{M}_+\hat{M}_z Y = \hat{M}_+ bY$$

Usando la Ecuación (5.118), y teniendo en cuenta el hecho de que $\hat{M}_+$ es lineal, nos queda

$$(\hat{M}_z\hat{M}_+ - \hbar\hat{M}_+)Y = b\hat{M}_+ Y$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y) = (b + \hbar)(\hat{M}_+ Y) \qquad (5.122)$$

Esta última ecuación indica que la función $\hat{M}_+ Y$ es una función propia de $\hat{M}_z$ con valor propio $b + \hbar$. En otras palabras, al operar sobre la función propia Y con el operador ascendente $\hat{M}_+$, la función Y se convierte en otra función propia de $\hat{M}_z$, con un valor propio igual al valor propio de Y más $\hbar$. Si aplicamos ahora el operador ascendente a la Ecuación (5.122), y utilizamos la Ecuación (5.118) de nuevo, obtenemos, de un modo similar,

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^2 Y) = (b + 2\hbar)(\hat{M}_+^2 Y)$$

La aplicación reiterada del operador ascendente da

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+^k Y) = (b + k\hbar)(\hat{M}_+^k Y) \qquad k = 0,\ 1,\ 2, \ldots \qquad (5.123)$$

Si hacemos actuar el operador descendente sobre la Ecuación (5.121) y aplicamos la Ecuación (5.119), encontramos, del mismo modo,

$$\hat{M}_z(\hat{M}_- Y) = (b - \hbar)(\hat{M}_- Y) \qquad (5.124)$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_-^k Y) = (b - k\hbar)(\hat{M}_-^k Y) \qquad (5.125)$$

Así pues, utilizando los operadores ascendente y descendente sobre la función propia con valor propio b, generamos una escalera de valores propios que difieren de escalón en escalón en la cantidad $\hbar$:

$$\ldots \quad b - 2\hbar, \qquad b - \hbar, \qquad b, \qquad b + \hbar, \qquad b + 2\hbar \quad \ldots$$

Las funciones $\hat{M}_\pm^k Y$ son funciones propias de $\hat{M}_z$ con valores propios $b \pm k\hbar$ [Ecuaciones (5.123) a (5.125)]. Demostramos ahora que estas funciones son también funciones propias de $\hat{M}^2$, todas ellas con el *mismo* valor propio c:

$$\hat{M}_z\hat{M}_\pm^k Y = (b \pm k\hbar)\hat{M}_\pm^k Y \qquad (5.126)$$

$$\hat{M}^2\hat{M}_\pm^k Y = c\hat{M}_\pm^k Y, \qquad k = 0, 1, 2, \ldots \qquad (5.127)$$

Para probar la Ecuación (5.127), demostramos primero que $\hat{M}^2$ conmuta con $\hat{M}_+$ y con $\hat{M}_-$:

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] = [\hat{M}^2, \hat{M}_x \pm i\hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_x] \pm i[\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0 \pm 0 = 0$$

Tenemos también

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^2] = [\hat{M}^2, \hat{M}_\pm]\hat{M}_\pm + \hat{M}_\pm[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] = 0 + 0 = 0$$

y por inducción

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^k] = 0 \quad \text{ó} \quad \hat{M}^2\hat{M}_\pm^k = \hat{M}_\pm^k\hat{M}^2, \qquad k = 0, 1, 2, ... \tag{5.128}$$

Si operamos con $\hat{M}_\pm^k$ sobre la Ecuación (5.120) y utilizamos la Ecuación (5.128), obtenemos

$$\hat{M}_\pm^k\hat{M}^2Y = \hat{M}_\pm^k cY$$

$$\hat{M}^2(\hat{M}_\pm^kY) = c(\hat{M}_\pm^kY) \tag{5.129}$$

que es lo que queríamos demostrar.

A continuación, demostramos que la serie de valores propios generados por $\hat{M}_z$ utilizando los operadores escalera, debe estar acotada. Para la función propia particular Y con valor propio de $\hat{M}_z$ igual a b, tenemos

$$\hat{M}_zY = bY$$

y para el conjunto de valores propios y funciones propias generados por los operadores escalera escribimos

$$\hat{M}_zY_k = b_kY_k \tag{5.130}$$

donde

$$Y_k = \hat{M}_\pm^kY \tag{5.131}$$

$$b_k = b \pm k\hbar \tag{5.132}$$

(La aplicación de $\hat{M}_+$ o $\hat{M}$ destruye la normalización de la función propia Y, por lo que las funciones propias Y_k no están normalizadas. Para la constante de normalización, *véase* Problema 10.20).

Operando sobre la Ecuación (5.120) con $\hat{M}_z$, obtenemos

$$\hat{M}_z^2Y_k = b_k\hat{M}_zY_k$$

$$\hat{M}_z^2Y_k = b_k^2Y_k \tag{5.133}$$

Restando ahora la Ecuación (5.127) a la (5.133) y utilizando las Ecuaciones (5.131) y (5.112), nos queda

$$\hat{M}^2Y_k - \hat{M}_z^2Y_k = cY_k - b_k^2Y_k$$

$$(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2)Y_k = (c - b_k^2)Y_k \tag{5.134}$$

El operador $\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$ representa una magnitud física no negativa, y tiene, por tanto, valores propios no negativos. (Esto se demuestra en el Problema 7.7.) La Ecuación (5.134) implica pues que $c - b_k^2 \geq 0$, y que $c^{1/2} \geq |b_k|$. Así,

$$c^{1/2} \geq b_k \geq -c^{1/2}, \qquad k = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{5.135}$$

Puesto que c permanece constante conforme cambia k, la Ecuación (5.135) muestra que el conjunto de valores propios b_k está acotado superior e inferiormente. Llamemos $b_{\text{máx}}$ y $b_{\text{mín}}$ a los valores máximo y mínimo de b_k, y sean $Y_{\text{máx}}$ e $Y_{\text{mín}}$ las funciones propias correspondientes:

$$\hat{M}_z Y_{\text{máx}} = b_{\text{máx}} Y_{\text{máx}} \tag{5.136}$$

$$\hat{M}_z Y_{\text{mín}} = b_{\text{mín}} Y_{\text{mín}} \tag{5.137}$$

Operemos ahora sobre la Ecuación (5.136) con el operador ascendente, y utilicemos la Ecuación (5.118):

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z Y_{\text{máx}} = b_{\text{máx}} \hat{M}_+ Y_{\text{máx}}$$

$$\hat{M}_z(\hat{M}_+ Y_{\text{máx}}) = (b_{\text{máx}} + \hbar)(\hat{M}_+ Y_{\text{máx}}) \tag{5.138}$$

Esta última ecuación parece contradecir el hecho de que $b_{\text{máx}}$ sea el mayor valor propio de $\hat{M}_z$, ya que indica que $\hat{M}_+ Y_{\text{máx}}$ es una función propia de $\hat{M}_z$ con valor propio $b_{\text{máx}} + \hbar$. El único modo de evitar esta contradicción es hacer que $\hat{M}_+ Y_{\text{máx}}$ se anule. (Siempre rechazaremos el cero como función propia de una magnitud física.) Así,

$$\hat{M}_+ Y_{\text{máx}} = 0 \tag{5.139}$$

Operando sobre la Ecuación (5.139) con el operador descendente y utilizando las Ecuaciones (5.117), (5.136) y (5.120), obtenemos

$$0 = \hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{\text{máx}} = (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 \quad \hbar \hat{M}_z) Y_{\text{máx}} = (c - b_{\text{máx}}^2 - \hbar b_{\text{máx}}) Y_{\text{máx}}$$

$$c - b_{\text{máx}}^2 - \hbar b_{\text{máx}} = 0$$

$$c = b_{\text{máx}}^2 + \hbar b_{\text{máx}} \tag{5.140}$$

Un argumento similar muestra que

$$\hat{M} \quad Y_{\text{mín}} = 0 \tag{5.141}$$

y aplicando el operador ascendente sobre esta ecuación y utilizando la Ecuación (5.116), obtenemos

$$c = b_{\text{mín}}^2 - \hbar b_{\text{mín}}$$

Restando esta última ecuación de la (5.140), nos queda

$$b_{\text{máx}}^2 + \hbar b_{\text{máx}} + (\hbar b_{\text{mín}} - b_{\text{mín}}^2) = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática en la incógnita $b_{\text{máx}}$ y puede resolverse usando la fórmula habitual (que sigue siendo válida en mecánica cuántica), para obtener

$$b_{\text{máx}} = -b_{\text{mín}}, \qquad b_{\text{máx}} = b_{\text{mín}} - \hbar$$

Rechazamos la segunda raíz, puesto que indica que $b_{\text{máx}}$ es menor que $b_{\text{mín}}$. Por tanto

$$b_{\text{mín}} = -b_{\text{máx}} \tag{5.142}$$

Además, la Ecuación (5.132) nos dice que $b_{\text{máx}}$ y $b_{\text{mín}}$ difieren en un múltiplo entero de $\hbar$:

$$b_{\text{máx}} - b_{\text{mín}} = n\hbar, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{5.143}$$

Sustituyendo la Ecuación (5.142) en la (5.143), obtenemos para los valores propios de $\hat{M}_z$

$$b_{\text{máx}} = \frac{1}{2}n\hbar$$

$$b_{\text{máx}} = j\hbar, \qquad j = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{5.144}$$

$$b_{\text{mín}} = \quad j\hbar$$

$$b = -j\hbar,\ (-j+1)\hbar,\ (-j+2)\hbar, \ldots,\ (j-2)\hbar,\ (j-1)\hbar,\ j\hbar \tag{5.145}$$

y a partir de la Ecuación (5.140), obtenemos para los valores propios de $\hat{M}^2$

$$c = j(j+1)\hbar^2, \qquad j = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{5.146}$$

Tenemos pues

$$\hat{M}^2 Y = j(j+1)\hbar^2 Y, \qquad j = 0,\ \tfrac{1}{2},\ 1,\ \tfrac{3}{2},\ 2, \ldots \tag{5.147}$$

$$\hat{M}_z Y = m_j \hbar Y, \qquad m_j = -j,\ -j+1, \ldots,\ j-1,\ j \tag{5.148}$$

Hemos determinado los valores propios de los operadores $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$ usando solamente las relaciones de conmutación. Sin embargo, al comparar las Ecuaciones (5.147) y (5.148) con las Ecuaciones (5.108) y (5.109), vemos que, además de los valores enteros para el número cuántico del momento angular ($l = 0, 1, 2, \ldots$), son posibles también valores semienteros ($j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$). Esto quizás sugiere que podría haber otro tipo de momento angular, además del momento angular orbital. En el Capítulo 10 veremos que los números cuánticos del momento angular de espín pueden tomar valores semienteros, además de enteros. Para el momento angular orbital, la condición límite de que las funciones propias $T(\varphi)$ sean monoevaluadas [*véase* la ecuación que sigue a la (5.73)] descarta los valores semienteros para los números cuánticos del momento angular. [No todo el mundo acepta que la condición de que las funciones sean monoevaluadas sea una condición límite válida para las funciones de onda, y se han dado muchas otras razones para descartar los números cuánticos semienteros del momento angular orbital; *véase* C.G. Gray, *Am. J. Phys.*, **37**, 559 (1969); M.L. Whippman, *Am. J. Phys.*, **34**, 656 (1966).]

El método de los operadores escalera puede utilizarse para resolver otros problemas de valores propios; *véase* Problema 5.31.

5.5 RESUMEN

Para que un conjunto completo de funciones propias sean simultáneamente funciones propias de varios operadores, cada operador debe conmutar con todos los demás operadores.

La desviación estándar ΔA mide la incertidumbre de una magnitud mecanocuántica A, siendo $(\Delta A)^2 = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$. Para las magnitudes x y p_x, se cumple que $\Delta x \Delta p_x > \frac{1}{2}\hbar$.

El vector **B** puede escribirse de la forma $\mathbf{B} = B_x\mathbf{i} + B_y\mathbf{j} + B_z\mathbf{k}$, donde **i**, **j** y **k** son los vectores unitarios a lo largo de los ejes x, y y z, y B_x, B_y y B_z son las componentes de **B**. El módulo de **B** es $|\mathbf{B}| = (B_x^2 + B_y^2 + B_z^2)^{1/2}$. El producto escalar de dos vectores que forman un ángulo θ entre sí, es $\mathbf{B}\cdot\mathbf{A} = B_xA_x + B_yA_y + B_zA_z = |\mathbf{B}||\mathbf{A}|\cos\theta$. El producto vectorial viene dado por la Ecuación (5.29).

La definición mecanoclásica del momento angular orbital es $\mathbf{L} \equiv \mathbf{r}\times\mathbf{p}$. El operador $\hat{L}^2$ conmuta con $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$, pero los operadores $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$ no conmutan entre sí. Cuando se expresan en coordenadas polares esféricas, los operadores $\hat{L}^2$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$ dependen solamente de los ángulos θ (el ángulo que forma el eje z con el vector **r**) y ϕ (el ángulo que forma la proyección del vector **r** sobre el plano xy con el eje x), y no dependen de la coordenada radial r.

Los intervalos de variación de las coordenadas polares esféricas son de 0 a π para el ángulo θ, de 0 a 2π para el ángulo ϕ, y de 0 a ∞ para la distancia r. El diferencial de volumen infinitesimal en coordenadas polares esféricas es $d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta dr d\theta d\phi$.

Los valores propios y las funciones propias comunes de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ vienen dados por las ecuaciones $\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar Y_l^m$, y $\hat{L}_z Y_l^m = m\hbar Y_l^m$, donde los números cuánticos del momento angular toman los valores $l = 0, 1, 2, \ldots$, y $m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$, y donde las funciones propias $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos.

Para un conjunto de operadores $\hat{M}_x$, $\hat{M}_y$, $\hat{M}_z$ y $\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2$ que satisfagan las relaciones de conmutación del momento angular, la utilización de los operadores escalera $\hat{M}_+ = \hat{M}_x + i\hat{M}_y$ y $\hat{M}_- = \hat{M}_x - i\hat{M}_y$ da los posibles valores propios de $\hat{M}^2$ de la forma $j(j+1)\hbar^2$, donde j puede ser entero o semientero, y los valores propios de $\hat{M}_z$ de la forma $m_j\hbar$, donde m_j varia entre $-j$ y j de uno en uno.

PROBLEMAS

5.1 Compruebe las identidades entre conmutadores (5.1) a (5.5).

5.2 Demuestre que $[\hat{p}_x, \hat{H}] = i\hbar\partial V(x,y,z)/\partial x$ para una partícula tridimensional.

5.3 Determine $[\hat{x}, \hat{p}_x^3]$ a partir de la Ecuación (5.7) para $[\hat{x}, \hat{p}_x^2]$.

5.4 Derive la relación $(\Delta A)^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ [Ecuación (5.11)].

5.5 Demuestre que la desviación estándar ΔA vale 0 cuando Ψ es una función propia de $\hat{A}$.

5.6 Calcule las desviaciones estándar Δx y Δp_x para el estado fundamental del oscilador armónico unidimensional, y compruebe que se cumple el principio de incertidumbre. Para ahorrar tiempo, utilice los resultados del Problema 4.12.

5.7 En cierto instante de tiempo, una partícula en una caja unidimensional de longitud l (Figura 2.1) se encuentra en un estado no estacionario, para el que $\Psi = (105/l^7)^{1/2} x^2 (l - x)$ dentro de la caja. Obtenga Δx y Δp_x para este estado y compruebe que se cumple el principio de incertidumbre, $\Delta x \Delta p_x > 1/2\hbar$.

5.8 Sea w la variable definida como el número de caras que salen cuando se arrojan dos monedas al aire simultáneamente. Obtenga $\langle w \rangle$ y σ_w. [*Pista:* Utilice las Ecuaciones (3.81) y (5.11).]

5.9 Sean $(3, -2, 6)$ las componentes del vector $\mathbf{A}$, y $(-1, 4, 4)$ las del vector $\mathbf{B}$. Calcule $|\mathbf{A}|$, $|\mathbf{B}|$, $\mathbf{A}+\mathbf{B}$, $\mathbf{A}-\mathbf{B}$, $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$, $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$. Calcule el ángulo que forman $\mathbf{A}$ y $\mathbf{B}$.

5.10 Utilice el producto escalar para determinar el ángulo obtuso que forman dos diagonales de un cubo. ¿Cual es el significado químico de este ángulo?

5.11 Utilice el producto escalar para demostrar que en la molécula de $HCBr_3$, $\cos(\angle \text{BrCBr}) = 1 - 1.5\operatorname{sen}^2(\angle \text{HCBr})$. (b)En $HCBr_3$, $\angle\text{HCBr} = 107.2°$. Obtener $\angle$BrCBr en $HCBr_3$.

5.12 Demuestre que $\nabla^2[f(x,y,z)g(x,y,z)] = g\nabla^2 f + 2\boldsymbol{\nabla} f \cdot \boldsymbol{\nabla} g + f\nabla^2 g$.

5.13 Sea $f = 2x^2 - 5xyz + z^2 - 1$. Determine $\mathbf{grad} f$ y $\nabla^2 f$.

5.14 La *divergencia* de una función vectorial $\mathbf{A}$ es una función escalar que se define de la forma

$$\text{div}\mathbf{A} \equiv \boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{A} = \left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z}\right)\cdot(A_x\mathbf{i} + A_y\mathbf{j} + A_z\mathbf{k})$$

$$\text{div}\mathbf{A} \equiv \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

(a) Compruebe que div[$\mathbf{grad}\, g(x,y,z)$] $\equiv \boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{\nabla} g = \partial^2 g/\partial x^2 + \partial^2 g/\partial y^2 + \partial^2 g/\partial z^2$. Éste es el origen de la notación ∇^2 para $\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. (b) Determine $\boldsymbol{\nabla}\cdot\mathbf{r}$, donde $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$.

5.15 El *rotacional* de una función vectorial $\mathbf{A}$ de define de como $\mathbf{rot}\,\mathbf{A} \equiv \boldsymbol{\nabla}\times\mathbf{A}$. Demuestre que $\mathbf{rot}\,\mathbf{grad}\, g(x,y,z) = 0$ para todas las funciones g que se comporten bien.

5.16 Deduzca la Ecuación (5.68) para $\hat{L}^2$ a partir de las Ecuaciones (5.65) a (5.67).

5.17 (a) Demuestre que las tres relaciones de conmutación dadas por las Ecuaciones (5.46) y (5.48) equivalen a la relación sencilla $\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar\hat{\mathbf{L}}$. (b) Determine el conmutador $[\hat{L}_x^2, \hat{L}_y]$.

5.18 Considere la siguiente deducción incorrecta. Al derivar en la Ecuación (5.51) con respecto a x, se obtiene $\partial x/\partial r = \operatorname{sen}\theta\cos\phi$. Entonces, puesto que $\partial r/\partial x) = 1/(\partial x/\partial r)$, tenemos que $(\partial r/\partial x)_{y,z} = 1/(\operatorname{sen}\theta\cos\phi)$ (¿?). Pero este resultado no coincide con el de la Ecuación (5.57). Encuentre el error que hay en este razonamiento.

5.19 Obtenga las coordenadas polares esféricas para los puntos con las siguientes coordenadas cartesianas (x, y, z): (a) $(1, 2, 0)$, (b) $(-1, 0, 3)$; (c) $(3, 1, -2)$; (d) $(-1, -1, -1)$.

5.20 Obtenga las coordenadas cartesianas (x, y, z) para los puntos con las siguientes coordenadas polares esféricas: (a) $r = 1$, $\theta = \pi/2$, $\phi = \pi$; (b) $r = 2$, $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$.

5.21 Diga qué forma tiene una superficie sobre la que: (a) r es constante; (b) θ es constante; (c) ϕ es constante.

5.22 Compruebe la fórmula para el volumen de una esfera de radio R, $\frac{4}{3}\pi R^3$, integrando el elemento diferencial de volumen en coordenadas polares esféricas sobre los límites apropiados.

5.23 Deduzca la fórmula para $S_{2,0}$ (Tabla 5.1) de dos maneras: (a) utilizando la Ecuación (5.106): (b) utilizando la relación de recurrencia y normalizando.

5.24 Calcule los valores de los ángulos posibles que puede formar el vector $\mathbf{L}$ con el eje z para $l = 2$.

5.25 Demuestre que los armónicos esféricos son funciones propias del operador $\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2$. (La prueba es corta.) ¿Cuales son los correspondientes valores propios?

5.26 (a) Si medimos L_z para una partícula con el número cuántico del momento angular $l = 2$, ¿cuáles son los resultados posibles de la medida? (b) Si medimos L_z para una partícula cuya función de estado es una función propia de $\hat{L}^2$ con valor propio $12\hbar^2$, ¿cuáles son los resultados posibles de la medida?

5.27 En cierto instante de tiempo t', una partícula está caracterizada por la función de estado $\Psi = Ne^{-ar^2}Y_2^1(\theta, \phi)$, donde N y a son constantes. (a) Si en dicho instante t', se midiera L^2, ¿qué resultado se obtendría? Dé una respuesta numérica. (b) Y si en dicho instante se midiera L_z, ¿qué resultado se obtendría? Dé aquí también una respuesta numérica.

5.28 Utilice la relación de recurrencia (5.98) y la condición de normalización, para determinar (a) Y_3^0 y (b) Y_3^1.

5.29 Complete la ecuación $\hat{L}_z^3 Y_l^m =$ ¿?

5.30 Aplicando el operador escalera descendente $\hat{L}_-$ tres veces seguidas sobre $Y_1^1(\theta, \phi)$, compruebe que se obtienen funciones que son proporcionales a Y_1^0, Y_1^{-1} y cero.

5.31 El Hamiltoniano para el oscilador armónico unidimensional es

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m\hat{x}^2$$

Los operadores ascendente y descendente para este problema se definen de la forma

$$\hat{A}_+ \equiv \frac{1}{(2m)^{1/2}}[\hat{p}_x + 2\pi i\nu m\hat{x}], \qquad \hat{A} \equiv \frac{1}{(2m)^{1/2}}[\hat{p}_x - 2\pi i\nu m\hat{x}]$$

Demuestre que

$$\hat{A}_+\hat{A}_- = \hat{H} - \tfrac{1}{2}h\nu, \qquad \hat{A}_-\hat{A}_+ = \hat{H} + \tfrac{1}{2}h\nu, \qquad \left[\hat{A}_+, \hat{A}\ \right] = -h\nu$$

$$[\hat{H}, \hat{A}_+] = h\nu\hat{A}_+, \qquad [\hat{H}, \hat{A}_-] = -h\nu\hat{A}$$

Demuestre que $\hat{A}_+$ y $\hat{A}$ son efectivamente operadores escalera y que los valores propios están espaciados en intervalos de $h\nu$. Puesto que las energías cinética y potencial son ambas no negativas, es de esperar que los valores propios de la energía sean no negativos. Así pues, debe existir un estado de mínima energía. Operando sobre la función de onda de este estado primero con $\hat{A}_-$ y después con $\hat{A}_+$, demuestre que el valor propio más bajo para la energía es $\frac{1}{2}h\nu$. Finalmente, llegue a la conclusión de que

$$E = (n + \tfrac{1}{2})h\nu, \qquad n = 0, 1, 2, ...$$

(*Véase* también el Problema 7.60.)

5.32 ¿Verdadero o falso? (a) Los valores propios de $\hat{L}^2$ son todos degenerados, salvo para $l = 0$. (b) Puesto que $\hat{L}^2 Y_l^m = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m$, se sigue que $\hat{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$. (c) $\hat{L}^2$ conmuta con $\hat{L}_x$. (d) $[\hat{A}, \hat{B}^3] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}^2] + [\hat{A}, \hat{B}]\hat{B}^2$. (e) $[\hat{A}, \hat{B}^3] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{B}^2] + [\hat{A}, \hat{B}^2]\hat{B}$.

CAPÍTULO 6

El átomo de hidrógeno

6.1 EL PROBLEMA DE FUERZAS CENTRALES DE UNA PARTÍCULA

Antes de estudiar el átomo de hidrógeno, consideramos el problema más general de una partícula simple que se mueve sometida a una fuerza central. Los resultados de esta sección serán aplicables a cualquier problema de fuerzas centrales, como, por ejemplo, el átomo de hidrógeno (Sección 6.5) y el oscilador armónico tridimensional isótropo (Problema 6.1)

Una ***fuerza central*** es una fuerza que proviene de una función de energía potencial de simetría esférica; es decir, que depende únicamente de la distancia de la partícula al origen: $V = V(r)$. La relación entre la fuerza y la energía potencial viene dada por la Ecuación (5.32) como

$$\mathbf{F} = -\boldsymbol{\nabla} V(x,y,z) = -\mathbf{i}(\partial V/\partial x) - \mathbf{j}(\partial V/\partial y) - \mathbf{k}(\partial V/\partial z) \tag{6.1}$$

Las derivadas parciales en esta ecuación pueden calcularse mediante la regla de la cadena [Ecuaciones (5.53)-(5.55)]. Como V es solamente función de r, tenemos $(\partial V/\partial\theta)_{r,\phi} = 0$, y $(\partial V/\partial\phi)_{r,\theta} = 0$. Por tanto

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{dV}{dr}\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z} = \frac{x}{r}\frac{dV}{dr} \tag{6.2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{x,z} = \frac{y}{r}\frac{dV}{dr}, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{x,y} = \frac{z}{r}\frac{dV}{dr} \tag{6.3}$$

donde se han usado las Ecuaciones (5.57) y (5.58). La Ecuación (6.1) queda entonces como sigue:

$$\mathbf{F} = -\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}) = -\frac{dV(r)}{dr}\frac{\mathbf{r}}{r} \tag{6.4}$$

donde se ha usado la Ecuación (5.33) para $\mathbf{r}$. La cantidad $\mathbf{r}/r$ en (6.4) es el vector unitario en la dirección radial. Una fuerza central solo tiene componente radial.

Consideremos ahora la mecánica cuántica de una partícula simple sometida a una fuerza central. El operador Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(r) \tag{6.5}$$

donde $\nabla^2 \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ [Ecuación (3.46)]. Puesto que V tiene simetría esférica, utilizamos coordenadas polares esféricas. Debemos expresar por tanto el operador laplaciana en

estas coordenadas. Ya conocemos para ellas la forma de los operadores $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$, y $\partial/\partial z$ [Ecuaciones (5.62) a (5.64)], por lo que elevando al cuadrado cada uno de estos operadores y sumando los resultados, obtenemos la expresión para la laplaciana. Este desarrollo se deja como ejercicio para el lector. El resultado es (Problema 6.3)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2}\operatorname{cotg}\theta\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \tag{6.6}$$

Comparando la expresión anterior con la (5.68), que proporciona el operador correspondiente al cuadrado del módulo del momento angular orbital de una partícula simple $\hat{L}^2$, vemos que

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{L}^2 \tag{6.7}$$

El Hamiltoniano (6.5) se transforma en

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2 + V(r) \tag{6.8}$$

En mecánica clásica, una partícula sometida a una fuerza central conserva su momento angular (Sección 5.3). En mecánica cuántica, podemos preguntarnos si es posible que haya estados con valores definidos simultáneamente para la energía y el momento angular. Para que el conjunto de funciones propias de $\hat{H}$ lo sea también de $\hat{L}^2$, el conmutador $[\hat{H}, \hat{L}^2]$ debe anularse. Tenemos

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{T}, \hat{L}^2] + [\hat{V}, \hat{L}^2]$$

$$[\hat{T}, \hat{L}^2] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2, \hat{L}^2\right]$$

$$[\hat{T}, \hat{L}^2] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}, \hat{L}^2\right] + \frac{1}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\hat{L}^2, \hat{L}^2\right] \tag{6.9}$$

Recordemos que $\hat{L}^2$ depende solamente de θ y de ϕ, y no de r [Ecuación (5.68)], por lo que conmuta con cualquier operador que sea sólo función de r. [Para llegar a esta conclusión, debemos hacer uso de relaciones como la (5.47), reemplazando x y z por r y θ.] Así, el primer conmutador de la Ecuación (6.9) es cero. Más aún, puesto que cualquier operador conmuta consigo mismo, el segundo conmutador de (6.9) también es cero. Por tanto, $[\hat{T}, \hat{L}^2] = 0$. Además, puesto que $\hat{L}^2$ no depende de r, y V es sólo función de r, tenemos $[\hat{V}, \hat{L}^2] = 0$. Por lo tanto,

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0 \quad \text{si } V = V(r) \tag{6.10}$$

el Hamiltoniano $\hat{H}$ conmuta con $\hat{L}^2$ cuando la función de energía potencial es independiente de θ y de ϕ.

Consideremos ahora el operador $\hat{L}_z = -i\hbar\partial/\partial\phi$ [Ecuación (5.67)]. Como $\hat{L}_z$ no depende de r, y puesto que conmuta con $\hat{L}^2$ [Ecuación (5.50)], vemos que $\hat{L}_z$ conmuta con el Hamiltoniano (6.8):

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0 \quad \text{si } V = V(r) \tag{6.11}$$

Podemos, por tanto, tener una conjunto de funciones propias simultaneas de $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ para el problema de fuerzas centrales. Llamando ψ a estas funciones propias comunes, tenemos

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{6.12*}$$

$$\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi, \qquad l = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.13*}$$

$$\hat{L}_z\psi = m\hbar\psi, \qquad m = -l, -l+1, \ldots, l \tag{6.14*}$$

donde hemos utilizado las Ecuaciones (5.108) y (5.109).

Usando las Ecuaciones (6.8) y (6.13), obtenemos para la ecuación de Schrödinger (6.12)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{2mr^2}\hat{L}^2\psi+V(r)\psi=E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\psi+V(r)\psi=E\psi \quad (6.15)$$

Las funciones propias de $\hat{L}^2$ son los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta,\phi)$, y, puesto que $\hat{L}^2$ es independiente de r, podemos multiplicar Y_l^m por una función arbitraria de r y seguiremos teniendo una función propia de $\hat{L}^2$ y de $\hat{L}_z$. Por tanto,

$$\psi = R(r)Y_l^m(\theta,\phi) \quad \textbf{(6.16)*}$$

Haciendo uso de la Ecuación (6.16) en (6.15) y dividiendo por Y_l^m, obtenemos una ecuación diferencial ordinaria para la función incógnita $R(r)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(R''+\frac{2}{r}R'\right)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}R+V(r)R=ER(r) \quad (6.17)$$

Hemos demostrado que ***para cualquier problema de una partícula con una función de energía potencial de simetría esférica*** $V(r)$***, las funciones de onda estacionarias son*** $\psi=R(r)Y_l^m(\theta,\phi)$***, donde el factor radial*** $R(r)$ ***satisface la Ecuación (6.17).*** Empleando una forma específica para $V(r)$ en la Ecuación (6.17), podemos resolverla para el correspondiente problema particular.

6.2 PARTÍCULAS NO INTERACCIONANTES Y SEPARACIÓN DE VARIABLES

Hasta el momento, hemos resuelto solamente problemas mecanocuánticos de una sola partícula. El átomo de hidrógeno es un sistema de dos partículas y, como paso preliminar para su tratamiento, vamos a considerar primero el problema más sencillo de dos partículas no interaccionantes.

Supongamos que un sistema está compuesto por dos partículas 1 y 2 que no interaccionan entre sí. Llamemos q_1 y q_2 a las coordenadas (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2) de cada una de estas partículas. Puesto que las partículas no ejercen fuerza alguna entre sí, la energía mecanoclásica del sistema es la suma de sus energías individuales: $E = E_1 + E_2 = T_1 + V_1 + T_2 + V_2$, y la hamiltoniana clásica es la suma de las hamiltonianas de cada partícula: $H = H_1 + H_2$. Por tanto, el operador Hamiltoniano es

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$$

donde $\hat{H}_1$ incluye solamente las coordenadas q_1 y los operadores momento $\hat{p}_1$ que corresponden a q_1. La ecuación de Schrödinger para el sistema es

$$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi(q_1,q_2) = E\psi(q_1,q_2) \quad (6.18)$$

Intentemos obtener la solución de esta ecuación usando el método de separación de variables; es decir, escribiendo

$$\psi(q_1,q_2) = G_1(q_1)G_2(q_2) \quad (6.19)$$

Tenemos

$$\hat{H}_1 G_1(q_1)G_2(q_2) + \hat{H}_2 G_1(q_1)G_2(q_2) = EG_1(q_1)G_2(q_2) \tag{6.20}$$

Puesto que $\hat{H}_1$ sólo contiene los operadores coordenada y momento de la partícula 1, tenemos que $\hat{H}_1[G_1(q_1)G_2(q_2)] = G_2(q_2)\hat{H}_1 G_1(q_1)$, ya que G_2 es una constante respecto a $\hat{H}_1$. Haciendo uso de esta ecuación y de una ecuación similar para $\hat{H}_2$, la Ecuación (6.20) se transforma en

$$G_2(q_2)\hat{H}_1 G_1(q_1) + G_1(q_1)\hat{H}_2 G_2(q_2) = EG_1(q_1)G_2(q_2) \tag{6.21}$$

$$\frac{\hat{H}_1 G_1(q_1)}{G_1(q_1)} + \frac{\hat{H}_2 G_2(q_2)}{G_2(q_2)} = E \tag{6.22}$$

Empleando ahora los mismos argumentos utilizados en relación con la Ecuación (3.65), concluimos que cada uno de los términos a la izquierda del signo igual en la Ecuación (6.22) debe ser constante. Llamando E_1 y E_2 a esas constantes, tenemos

$$\frac{\hat{H}_1 G_1(q_1)}{G_1(q_1)} = E_1, \qquad \frac{\hat{H}_2 G_2(q_2)}{G_2(q_2)} = E_2$$

$$E = E_1 + E_2 \tag{6.23}$$

De este modo, cuando el sistema está formado por dos partículas que no interaccionan, podemos reducir el problema de dos partículas a dos problemas independientes de una partícula resolviendo

$$\hat{H}_1 G_1(q_1) = E_1 G_1(q_1), \qquad \hat{H}_2 G_2(q_2) = E_2 G_2(q_2) \tag{6.24}$$

que son las ecuaciones de Schrödinger independientes para cada una de las partículas.

Este resultado puede generalizarse fácilmente para cualquier número de partículas no interaccionantes . Para n partículas de este tipo, tenemos

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \cdots + \hat{H}_n$$

$$\psi(q_1, q_2, \ldots, q_n) = G_1(q_1)G_2(q_2)\ldots G_n(q_n) \tag{6.25*}$$

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n \tag{6.26*}$$

$$\hat{H}_i G_i = E_i G_i, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{6.27*}$$

Para un sistema de partículas no interaccionantes, la energía es la suma de las energías individuales de cada partícula, y la función de onda es el producto de las funciones de onda para cada partícula; la función de onda G_i de la partícula i se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger para la partícula i usando el Hamiltoniano $\hat{H}_i$.

Estos resultados son también aplicables a partículas simples, cuyo Hamiltoniano es la suma de términos separados para cada coordenada:

$$\hat{H} = \hat{H}_x(\hat{x}, \hat{p}_x) + \hat{H}_y(\hat{y}, \hat{p}_y) + \hat{H}_z(\hat{z}, \hat{p}_z)$$

En este caso, concluimos que las funciones de onda y las energías son

$$\psi(x, y, z) = F(x)G(y)K(z), \qquad E = E_x + E_y + E_z$$

$$\hat{H}_x F(x) = E_x F(x), \qquad \hat{H}_y G(y) = E_y G(y), \qquad \hat{H}_z K(z) = E_z K(z)$$

Como ejemplos, tenemos la partícula en la caja tridimensional (Sección 3.5), la partícula libre tridimensional (Problema 3.35) y el oscilador armónico tridimensional (Problema 4.18).

6.3 REDUCCIÓN DEL PROBLEMA DE DOS PARTÍCULAS A DOS PROBLEMAS DE UNA PARTÍCULA

El átomo de hidrógeno contiene dos partículas: el protón y el electrón. Para un sistema de dos partículas 1 y 2, con coordenadas (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2), la energía potencial de interacción entre las partículas es normalmente función sólo de las coordenadas relativas $x_2 - x_1$, $y_2 - y_1$ y $z_2 - z_1$ de las partículas. En este caso, el problema de dos partículas puede simplificarse en dos problemas separados de una partícula, como vamos a demostrar.

Consideremos el tratamiento mecanoclásico de dos partículas interaccionantes de masas m_1 y m_2. Especificamos sus posiciones mediante los vectores radiales $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$ trazados desde el origen de un sistema de coordenadas cartesiano (Figura 6.1). Las partículas 1 y 2 tienen las coordenadas (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2). Dibujemos el vector $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, que va desde la partícula 1 a la 2, y llamemos x, y y z a las componentes de $\mathbf{r}$:

$$x = x_2 - x_1\,, \qquad y = y_2 - y_1\,, \qquad z = z_2 - z_1 \qquad \textbf{(6.28)*}$$

Las coordenadas x, y y z se denominan ***coordenadas internas*** o ***relativas***.

Dibujemos ahora el vector $\mathbf{R}$, que va desde el origen al centro de masas del sistema (punto C), y llamemos X, Y y Z a las coordenadas de C:

$$\mathbf{R} = \mathbf{i}X + \mathbf{j}Y + \mathbf{k}Z \qquad (6.29)$$

La definición del centro de masas de este sistema de dos partículas proporciona las relaciones:

$$X = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}\,, \qquad Y = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}\,, \qquad Z = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \qquad (6.30)$$

Estas tres ecuaciones son equivalentes a la ecuación vectorial

$$\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} \qquad (6.31)$$

Tenemos también que

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 \qquad (6.32)$$

Las Ecuaciones (6.31) y (6.32) pueden entenderse como un sistema de ecuaciones simultaneas en las incógnitas $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, cuya resolución proporciona

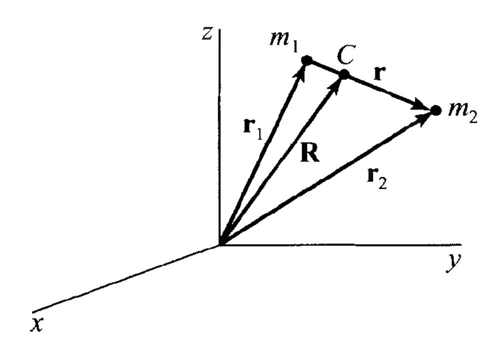


FIGURA 6.1 Sistema de dos partículas con centro de masas en C.

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r}, \qquad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r} \tag{6.33}$$

Las Ecuaciones (6.31) y (6.32) representan una transformación de coordenadas de x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 a X, Y, Z, x, y, z. Veamos lo que ocurre con el Hamiltoniano en esta transformación. Indicaremos la derivada con respecto al tiempo situando un punto encima de la variable. La velocidad de la partícula 1 es [Ecuación (5.34)] $\mathbf{v}_1 = d\mathbf{r}_1/dt = \dot{\mathbf{r}}_1$. La energía cinética es la suma de las energías cinéticas de las dos partículas

$$T = \tfrac{1}{2}m_1|\dot{\mathbf{r}}_1|^2 + \tfrac{1}{2}m_2|\dot{\mathbf{r}}_2|^2 \tag{6.34}$$

Introduciendo las derivadas con respecto al tiempo de las Ecuaciones (6.33) en la Ecuación (6.34), tenemos

$$\begin{aligned} T = {} & \tfrac{1}{2}m_1\left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right)\cdot\left(\dot{\mathbf{R}} - \frac{m_2}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right) \\ & + \tfrac{1}{2}m_2\left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right)\cdot\left(\dot{\mathbf{R}} + \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{\mathbf{r}}\right) \end{aligned}$$

donde se ha utilizado la relación $|\mathbf{A}|^2 = \mathbf{A}\cdot\mathbf{A}$ [Ecuación (5.24)]. Usando la propiedad distributiva para el producto escalar, encontramos, después de simplificar,

$$T = \tfrac{1}{2}(m_1 + m_2)|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \tfrac{1}{2}\,\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\,|\dot{\mathbf{r}}|^2 \tag{6.35}$$

Sea M la masa total del sistema:

$$M \equiv m_1 + m_2 \tag{6.36}$$

Definimos la ***masa reducida*** μ de un sistema de dos partículas como

$$\mu \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{6.37)*}$$

Entonces,

$$T = \tfrac{1}{2}M|\dot{\mathbf{R}}|^2 + \tfrac{1}{2}\mu|\dot{\mathbf{r}}|^2 \tag{6.38}$$

El primer término de la Ecuación (6.38) es la energía cinética debida al movimiento de traslación del sistema total de masa M. El *movimiento traslacional* es el movimiento en el cual todas las partículas realizan el mismo desplazamiento. La cantidad $\frac{1}{2}M|\dot{\mathbf{R}}|^2$ es pues la energía cinética de una partícula hipotética de masa M localizada en el centro de masas. El segundo término de la Ecuación (6.38) es la energía cinética del movimiento (relativo) interno de las dos partículas. Este movimiento interno es de dos tipos, según que cambie la distancia r entre las dos partículas (vibración), o la dirección del vector $\mathbf{r}$ (rotación). Nótese que $|\dot{\mathbf{r}}| = |d\mathbf{r}/dt| \neq d|\mathbf{r}|/dt$.

Para cada una de las coordenadas originales $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, tenemos los seis momentos lineales correspondientes

$$p_{x_1} = m_1\dot{x}_1, \quad \ldots, \quad p_{z_2} = m_2\dot{z}_2 \tag{6.39}$$

Comparando las Ecuaciones (6.34) y (6.38), definimos los seis momentos lineales para las nuevas coordenadas X, Y, Z, x, y, z como

$$\begin{aligned} p_X &\equiv M\dot{X}\,, & p_Y &\equiv M\dot{Y}\,, & p_Z &\equiv M\dot{Z} \\ p_x &\equiv \mu\dot{x}\,, & p_y &\equiv \mu\dot{y}\,, & p_z &\equiv \mu\dot{z} \end{aligned}$$

Definimos también dos nuevos vectores momento de la forma

$$\mathbf{p}_M = \mathbf{i}M\dot{X} + \mathbf{j}M\dot{Y} + \mathbf{k}M\dot{Z} \quad \text{y} \quad \mathbf{p}_\mu \equiv \mathbf{i}\mu\dot{x} + \mathbf{j}\mu\dot{y} + \mathbf{k}\mu\dot{z}$$

Introduciendo estos momentos en la Ecuación (6.38), tenemos

$$T = \frac{|\mathbf{p}_M|^2}{2M} + \frac{|\mathbf{p}_\mu|^2}{2\mu} \tag{6.40}$$

Consideremos ahora la energía potencial. Hemos impuesto la restricción de que V sea función *solamente* de las coordenadas relativas x, y y z de las dos partículas:

$$V = V(x, y, z) \tag{6.41}$$

Un ejemplo de esta ecuación es el de dos partículas cargadas que interaccionan de acuerdo con la ley de Coulomb [*véase* Ecuación (3.53)]. Con esta restricción para V, la función hamiltoniana es

$$H = \frac{p_M^2}{2M} + \left[\frac{p_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z)\right] \tag{6.42}$$

Supongamos ahora que tenemos un sistema compuesto por una partícula de masa M no sometida a ninguna fuerza, y una partícula de masa μ sujeta a la función de energía potencial $V(x, y, z)$, y supongamos, además, que estas partículas no interaccionan. Si (X, Y, Z) son las coordenadas de la partícula de masa M, y (x, y, z) son las coordenadas de la partícula de masa μ, ¿cuál es el Hamiltoniano de este hipotético sistema?. Está claro que es idéntico al dado por la Ecuación (6.42).

El Hamiltoniano (6.42) puede verse pues como la suma de los Hamiltonianos $p_M^2/2M$ y $[p_\mu^2/2\mu + V(x, y, z)]$ de dos hipotéticas partículas no interaccionantes con masas M y μ. Por tanto, de acuerdo con los resultados de la Sección 6.2, la energía del sistema mecanocuántico es la suma de las energías de las dos partículas hipotéticas [Ecuación (6.23)]: $E = E_M + E_\mu$. Las Ecuaciones (6.24) y (6.42) indican que la energía traslacional E_M se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger $(\hat{p}_M^2/2M)\psi_M = E_M\psi_M$. Ésta es la ecuación de Schrödinger para una partícula libre de masa M, así que sus posibles valores propios son todos los números no negativos: $E_M \geq 0$ [Ecuación (2.31)]. Según las Ecuaciones (6.24) y (6.42), la energía E_μ se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger

$$\left[\frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} + V(x, y, z)\right]\psi_\mu(x, y, z) = E_\mu\psi_\mu(x, y, z) \tag{6.43}$$

Hemos separado de este modo el problema de dos partículas que interaccionan mediante una función de energía potencial $V(x, y, z)$ que depende únicamente de las coordenadas relativas x, y y z, en dos problemas separados de una partícula: (1) el movimiento traslacional del sistema como un todo de masa M, que simplemente añade una energía constante no negativa, E_M, a la energía total del sistema, y (2) el movimiento relativo o interno, que se trata resolviendo la ecuación de Schrödinger (6.43) para una partícula hipotética de masa μ cuyas coordenadas son las coordenadas relativas x, y, z, y que se mueve sujeta a la energía potencial $V(x, y, z)$.

Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno, que está formado por un electrón (e) y un protón (p), la energía atómica total es $E = E_M + E_\mu$, donde E_M es la energía del movimiento traslacional del átomo de masa $M = m_e + m_p$ como un todo a través del espacio, y donde E_μ se obtiene resolviendo la Ecuación (6.43) con $\mu = m_e m_p/(m_e + m_p)$ y con V dado por la energía potencial correspondiente a la interacción culombiana entre el electrón y el protón; *véase* la Sección 6.5.

6.4 EL ROTOR RÍGIDO DE DOS PARTÍCULAS

Aunque ya estamos preparados para resolver la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno, antes resolveremos un problema más sencillo, el del rotor rígido de dos partículas, que es un sistema de dos partículas que se mantienen unidas a una distancia fija por una varilla rígida sin masa de longitud d. Para este problema, el vector $\mathbf{r}$ de la Figura 6.1 tiene un módulo constante $|\mathbf{r}| = d$. Por tanto, la energía cinética del movimiento interno es energía puramente rotacional (*véase* Sección 6.3). La energía del rotor es puramente cinética y

$$V = 0 \tag{6.44}$$

La Ecuación (6.44) es un caso especial de la Ecuación (6.41), y podemos usar por tanto los resultados obtenidos en la última sección para separar el movimiento traslacional del sistema como un todo. Nos ocupamos solamente de la energía rotacional. El operador Hamiltoniano para la rotación viene dado por los términos entre corchetes de la Ecuación (6.43) como

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_\mu^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{6.45}$$

donde m_1 y m_2 son las masas de las dos partículas. Las coordenadas de la partícula ficticia de masa μ son las coordenadas relativas de m_1 y m_2 [Ecuaciones (6.28)].

En lugar de las coordenadas cartesianas relativas x, y y z, resulta más práctico usar las coordenadas polares esféricas relativas r, θ y ϕ. La coordenada r es igual al módulo del vector $\mathbf{r}$ de la Figura 6.1, y como m_1 y m_2 están obligadas a mantenerse a una distancia fija una de la otra, tenemos que $r = d$. El problema es, pues, equivalente al de una partícula de masa μ obligada a moverse sobre la superficie de una esfera de radio d. Como la coordenada radial es constante, la función de onda depende solo de θ y ϕ. De ahí que los dos primeros términos del operador laplaciana en la Ecuación (6.8) den cero al operar sobre la función de onda y puedan omitirse. Una forma diferente de ver esto es darse cuenta de que los operadores en la Ecuación (6.8) que contienen derivadas con respecto a r corresponden a la energía cinética del movimiento radial, y, puesto que no hay movimiento radial, las derivadas con respecto a r se omiten en el Hamiltoniano $\hat{H}$.

Como $V = 0$ es un caso especial de $V = V(r)$, los resultados de la Sección 6.1 nos dicen que las funciones propias vienen dadas por la Ecuación (6.16) sin el factor r:

$$\psi = Y_J^m(\theta, \phi) \tag{6.46}$$

donde se ha usado J en lugar de l para el número cuántico del momento angular rotacional.

El operador Hamiltoniano viene dado por la Ecuación (6.8) eliminando las derivadas radiales y sustituyendo $V(r) = 0$. Así

$$\hat{H} = (2\mu d^2)^{-1}\hat{L}^2$$

Utilizando la Ecuación (6.13), tenemos

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$(2\mu d^2)^{-1}\hat{L}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = E Y_J^m(\theta, \phi)$$

$$(2\mu d^2)^{-1} J(J+1)\hbar^2 Y_J^m(\theta, \phi) = E Y_J^m(\theta, \phi)$$

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu d^2}, \qquad J = 0, 1, 2 \ldots \tag{6.47}$$

El ***momento de inercia*** I de un sistema de n partículas con respecto a algún eje particular en el espacio se define como

$$I \equiv \sum_{i=1}^{n} m_i \rho_i^2 \qquad (6.48)$$

donde m_i es la masa de la i-ésima partícula, y ρ_i es la distancia perpendicular desde esa partícula al eje. El valor de I depende del eje escogido. Para un rotor rígido de dos partículas, elegimos como eje la línea que pasa por el centro de masas y es perpendicular a la línea que une m_1 y m_2 (Figura 6.2). Si situamos el rotor de modo que el centro de masas, punto C, esté en el origen del sistema de coordenadas cartesianas, y que la línea que une m_1 y m_2 esté sobre el eje x, entonces el punto C tendrá las coordenadas $(0,0,0)$, m_1 tendrá las coordenadas $(-\rho_1, 0, 0)$, y m_2 tendrá las coordenadas $(\rho_2, 0, 0)$. Usando estas coordenadas en la Ecuación (6.30), obtenemos

$$m_1 \rho_1 = m_2 \rho_2 \qquad (6.49)$$

El momento de inercia del rotor con respecto al eje elegido es

$$I = m_1 \rho_1^2 + m_2 \rho_2^2 \qquad (6.50)$$

Usando la Ecuación (6.49), transformamos la (6.50) en (*véase* Problema 6.7)

$$I = \mu d^2 \qquad \textbf{(6.51)*}$$

donde $\mu \equiv m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ es la masa reducida del sistema, y $d \equiv \rho_1 + \rho_2$ es la distancia entre m_1 y m_2. Los niveles de energía permitidos (6.47) para el rotor rígido de dos partículas son

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}, \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \qquad \textbf{(6.52)*}$$

El nivel más bajo es $E = 0$, de forma que no hay energía rotacional en el punto cero. Al tener energía rotacional cero y, por tanto, momento angular nulo para el rotor, no se viola el principio de incertidumbre; recuérdese la discusión que sigue a la Ecuación (5.109). Nótese que E aumenta como $J^2 + J$, de modo que el espaciado entre niveles de energía rotacionales adyacentes aumenta con J.

¿Están degenerados los niveles de energía del rotor rígido? La energía depende solamente de J, pero la función de onda (6.46) depende de J y de m, donde $m\hbar$ es la componente z del momento

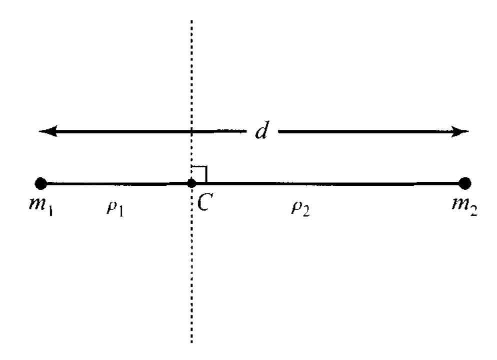


FIGURA 6.2 Eje (línea a trazos) para calcular el momento de inercia de un rotor rígido de dos partículas. C es el centro de masas.

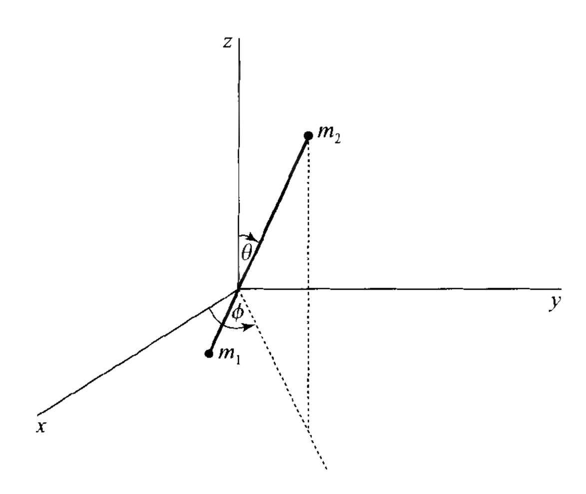


FIGURA 6.3 Sistema de coordenadas para un rotor rígido de dos partículas.

angular del rotor. Para cada valor de J tenemos $2J+1$ valores de m, que van desde $-J$ hasta J. Los niveles están pues $2J+1$ veces degenerados. Los estados de un nivel degenerado corresponden a diferentes orientaciones del vector momento angular del rotor con respecto al eje fijo en el espacio.

Los ángulos θ y ϕ de la función de onda dada por la Ecuación (6.46) son coordenadas relativas de las dos masas puntuales. Si fijamos el sistema de coordenadas cartesiano de manera que el origen esté situado en el centro de masas del rotor, entonces θ y ϕ son los ángulos que se muestran en la Figura 6.3. Este sistema de coordenadas desarrolla el mismo movimiento de traslación que el centro de masas del rotor, pero no gira en el espacio.

El momento angular rotacional $[J(J+1)\hbar^2]^{1/2}$ es el momento angular de las dos partículas respecto al origen situado en el centro de masas del sistema C.

Los niveles rotacionales de una molécula diatómica pueden aproximarse bien, mediante las energías del rotor rígido de dos partículas (6.52). Se obtiene (Levine, *Molecular Spectroscopy*[2], Sección 4.4) que cuando una molécula diatómica absorbe o emite radiación, las transiciones de rotación pura permitidas cumplen

$$\Delta J = \pm 1 \tag{6.53}$$

Además, la molécula debe tener un momento dipolar diferente de cero para que muestre un espectro de rotación pura. Una *transición de rotación pura* es aquélla en la que solamente cambia el número cuántico rotacional. [En las transiciones de vibración-rotación (Sección 4.3), se producen cambios en los números cuánticos vibracional y rotacional.] El espaciado entre los niveles rotacionales adyacentes más bajos es considerablemente inferior al espaciado entre niveles vibracionales adyacentes, de modo que el espectro de rotación pura aparece en la región de microondas (o del infrarrojo lejano). Las frecuencias de las líneas espectrales de rotación pura de una molécula diatómica son entonces (aproximadamente)

$$\nu = \frac{E_{J+1} - E_J}{h} = \frac{[(J+1)(J+2) - J(J+1)]h}{8\pi^2 I} = 2(J+1)B \tag{6.54}$$

$$B \equiv h/8\pi^2 I, \qquad J = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.55}$$

donde B es la denominada ***constante rotacional*** de la molécula.

[2] Hay traducción en castellano: *Espectroscopía molecular*, I.N. Levine, Editorial AC, Madrid, 1980.

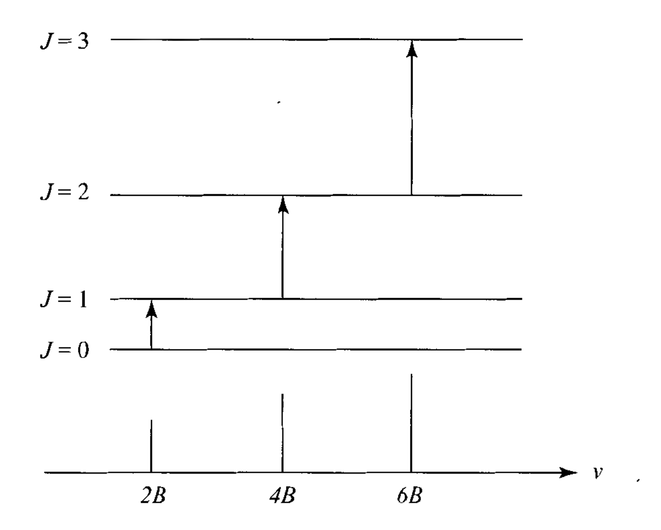


FIGURA 6.4 Transiciones de absorción para un rotor rígido de dos partículas.

Los espaciados entre niveles rotacionales diatómicos (6.52) para valores bajos o moderados de J son, generalmente, menores o del mismo orden de magnitud que kT a temperatura ambiente. De acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann (4.64), se pueblan pues significativamente muchos niveles rotacionales a temperatura ambiente. La absorción de radiación en moléculas diatómicas con $J = 0$ (la transición $J = 0 \rightarrow 1$) da una línea a la frecuencia $2B$; la absorción de radiación en moléculas con $J = 1$ (la transición $J = 1 \rightarrow 2$) da una línea a $4B$; la absorción en moléculas con $J = 2$ da un línea a $6B$, y así sucesivamente. *Véase* la Figura 6.4.

La medida de las frecuencias de absorción rotacionales permite determinar B. A partir de B obtenemos el momento de inercia de la molécula I, y a partir de I calculamos la distancia de enlace d. El valor de d obtenido es un promedio correspondiente al movimiento vibracional con $v = 0$. Debido a la asimetría de la curva de energía potencial de las Figuras 4.5 y 13.1, d es ligeramente mayor que la longitud de enlace de equilibrio R_e de la Figura 13.1.

Como se ha indicado en la Sección 4.3, las especies isotópicas tales como $^1H^{35}Cl$ y $^1H^{37}Cl$ tienen virtualmente la misma curva de energía electrónica $U(R)$ y, por tanto, la misma distancia de enlace de equilibrio. Sin embargo, las masas isotópicas diferentes dan lugar a momentos de inercia distintos y, consecuentemente, a frecuencias de absorción rotacionales diferentes.

Para una discusión más extensa del movimiento nuclear de moléculas diatómicas, *véase* la Sección 13.2. Para las energías rotacionales de las moléculas poliatómicas, *véase* Levine, *Molecular Spectroscopy*, Capítulo 5.

EJEMPLO La línea de absorción de rotación pura de frecuencia más baja para la molécula de $^{12}C^{32}S$ aparece a 48991.0 MHz. Encuentre la distancia de enlace de esta molécula.

La absorción de rotación de frecuencia más baja es la de la línea $0 \rightarrow 1$. Usando la Ecuación (6.54) obtenemos que la transición $J \rightarrow J + 1$ tiene lugar a la frecuencia $\nu = 2(J + 1)B$, por lo que la absorción de frecuencia mas baja es la que aparece a $\nu = 2B$. Además, $B \equiv h/8\pi^2 I = \nu/2$, y, de aquí, $I = h/4\pi^2\nu$. Puesto que $I = \mu d^2$, tenemos que $d = (h/4\pi^2\nu\mu)^{1/2}$. La Tabla A.3 del Apéndice da

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{12(31.97207)}{12 + 31.97207} \frac{1}{6.02214 \times 10^{23}} \text{ g} = 1.44885 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Por tanto,

$$d = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{h}{\nu_{0\to1}\mu}\right)^{1/2} = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{6.62608\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}}{(48991.0\times10^{6}\,\mathrm{s}^{-1})(1.44885\times10^{-26}\,\mathrm{kg})}\right]^{1/2}$$
$$= 1.5377\times10^{-10}\,\mathrm{m} = 1.5377\,\text{Å}$$

6.5 EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón. Si e representa la carga del protón ($e = +1.6\times10^{-19}$C), entonces la carga del electrón es $-e$.

Algunos científicos han conjeturado que las cargas del electrón y del protón pudieran no ser exactamente iguales en magnitud. Los experimentos muestran que las magnitudes de las cargas de estas partículas son iguales en una parte por 10^{21}. *Véase* J.G. King, *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 562 (1960); H.F. Dylla y J.G. King, *Phys. Rev. A*, **7**, 1224 (1973).

Suponemos que el electrón y el protón son masas puntuales que interaccionan mediante la ley de Coulomb. En nuestra discusión sobre átomos y moléculas, consideraremos generalmente sistemas aislados, ignorando las interacciones interatómicas e intermoleculares.

En lugar de tratar solamente el átomo de hidrógeno, trataremos un problema ligeramente más general: el del ***átomo hidrogenoide*** , que es el sistema que consta de un electrón y de un núcleo con carga Ze. Para $Z = 1$, tenemos el átomo de hidrógeno; para $Z = 2$, el ión He^{+}; para $Z = 3$ el ión Li^{2+}, y así sucesivamente. El átomo hidrogenoide es el sistema más importante en química cuántica. Para átomos con más de un electrón, no es posible obtener una solución exacta de la ecuación de Schrödinger, debido a las repulsiones interelectrónicas. Si, como primera aproximación, ignoramos estas repulsiones, entonces los electrones pueden tratarse de forma independiente. (*Véase* Sección 6.2.) La función de onda atómica podrá aproximarse entonces mediante el producto de funciones monoelectrónicas, que serán las funciones de onda hidrogenoides. Una función de onda monoelectrónica (sea o no hidrogenoide) se denomina ***orbital.*** (Más exactamente, un ***orbital*** es una función de onda espacial monoelectrónica, donde la palabra *espacial* significa que la función de onda depende de las tres coordenadas espaciales del electrón x, y y z, o r, θ y ϕ. En el Capítulo 10, veremos que la existencia del espín electrónico añade una cuarta coordenada a la función de onda monoelectrónica, dando lugar a lo que se denomina un espín-orbital.) Un orbital de un electrón en un átomo se denomina ***orbital atómico.*** Utilizaremos orbitales atómicos para construir funciones de onda aproximadas para átomos con varios electrones (Capítulo 11). Los orbitales se usan también para construir funciones de onda aproximadas para moléculas.

Para el átomo hidrogenoide, sean (x, y, z) las coordenadas relativas del electrón respecto al núcleo, y sea $\mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z$. La fuerza culombiana que actua sobre el electrón es [*véase* Ecuación (1.37)]

$$\mathbf{F} = -\frac{Ze'^2}{r^2}\frac{\mathbf{r}}{r} \tag{6.56}$$

donde $\mathbf{r}/r$ es el vector unitario en la dirección $\mathbf{r}$. El signo menos indica que la fuerza es atractiva. La cantidad e' puede entenderse o bien como la carga del protón en statculombios, o bien como $e' \equiv e/(4\pi\varepsilon)^{1/2}$, donde e es la carga del protón en culombios (Sección 1.8).

Se ha considerado la posibilidad de que existan pequeñas desviaciones respecto a la ley de Coulomb. Experimentalmente, se ha mostrado que si la fuerza de Coulomb se escribe de forma proporcional

a r^{-2+s}, entonces $|s| < 10^{-15}$. Se puede demostrar que cualquier desviación de la ley de Coulomb implicaría una masa en reposo del fotón diferente de cero. *Véase* A.S. Goldhaber y M.M. Nieto, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 277 (1971). Hay poca o ninguna evidencia de que la masa del fotón en reposo no sea cero, y los datos indican que tal masa debe ser menor que 10^{-48} g: L. Davis et al., *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1402 (1975); R. Lakes, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1826 (1998).

La fuerza dada por la Ecuación (6.56) es central, y comparando con la Ecuación (6.4), obtenemos $dV(r)/dr = Ze'^2/r^2$. Integrando, nos queda

$$V = Ze'^2 \int \frac{dr}{r^2} = -\frac{Ze'^2}{r} \tag{6.57}$$

donde se ha tomado la constante de integración igual a 0 para hacer que $V = 0$ cuando la separación entre las cargas es infinita. Para dos cargas cualesquiera Q_1 y Q_2 separadas por la distancia r_{12}, la Ecuación (6.57) se transforma en

$$V = \frac{Q_1' Q_2'}{r_{12}} \tag{6.58*}$$

Puesto que la energía potencial de este sistema de dos partículas depende solamente de las coordenadas relativas de las partículas, podemos usar los resultados de la Sección 6.3 para reducir el problema a dos problemas de una partícula. El movimiento traslacional del átomo como un todo añade simplemente una constante a la energía total, y no nos preocuparemos por él. Para tratar el movimiento interno del sistema, introducimos una partícula ficticia de masa

$$\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \tag{6.59}$$

donde m_e y m_N son las masas electrónica y nuclear. La partícula de masa reducida μ se mueve sujeta a la función de energía potencial (6.57), y sus coordenadas (r, θ, ϕ) son las coordenadas polares esféricas de una partícula con respecto a la otra (Figura 6.5).

El Hamiltoniano para el movimiento interno es [Ecuación (6.43)]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze'^2}{r} \tag{6.60}$$

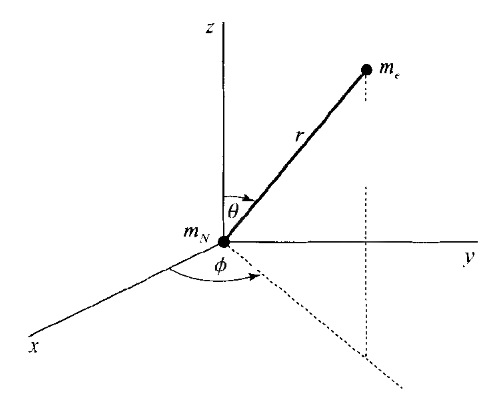


FIGURA 6.5 Coordenadas polares esféricas relativas.

Puesto que V solo depende de la coordenada r, se trata de un problema de fuerza central de una partícula, y podemos aplicar los resultados de la Sección 6.1. Usando las Ecuaciones (6.16) y (6.17), tenemos para la función de onda

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_l^m(\theta,\phi)\,, \qquad l = 0,1,2,\ldots, \qquad |m| \leq l \tag{6.61}$$

donde Y_l^m es un armónico esférico, y la función radial $R(r)$ satisface

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(R'' + \frac{2}{r}R'\right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R - \frac{Ze'^2}{r}R = ER(r) \tag{6.62}$$

Para abreviar, definimos la constante a como

$$a \equiv \hbar^2/\mu e'^2 \tag{6.63}$$

de modo que la Ecuación (6.62) se transforma en

$$R'' + \frac{2}{r}R' + \left[\frac{2E}{ae'^2} + \frac{2Z}{ar} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0 \tag{6.64}$$

Solución de la ecuación radial. Podríamos probar ahora como solución de la Ecuación (6.64) una serie de potencias, pero obtendríamos una relación de recurrencia de tres términos, en lugar de una de dos términos. Buscaremos, por tanto, una sustitución que conduzca a una relación de recurrencia de dos términos. La sustitución adecuada se encuentra examinando el comportamiento de la solución para valores grandes de r, para los que la Ecuación (6.64) se transforma en

$$R'' + \frac{2E}{ae'^2}R = 0\,, \qquad r \text{ grande} \tag{6.65}$$

Esta ecuación puede resolverse utilizando la condición auxiliar (2.7), y las soluciones son

$$\exp\left[\pm(-2E/ae'^2)^{1/2}r\right] \tag{6.66}$$

Supongamos que E es positiva. La cantidad bajo el signo de la raíz cuadrada en la Ecuación (6.66) es negativa, y el factor que multiplica a r es, por tanto, imaginario:

$$R(r) \sim e^{\pm i\sqrt{2\mu E}r/\hbar}\,, \qquad E \geq 0 \tag{6.67}$$

donde se ha usado la Ecuación (6.63). El símbolo $\sim$ en esta última ecuación indica que estamos considerando el comportamiento de $R(r)$ para valores grandes de r, lo que se conoce como comportamiento *asintótico* de la función. Nótese el parecido que hay entre la Ecuación (6.67) y la (2.30) para la función de onda de la partícula libre. La Ecuación (6.67) no da el factor radial completo de la función de onda para energías positivas. Estudios adicionales (*Bethe y Salpeter*, páginas 21-24) demuestran que la función radial para $E \geq 0$ permanece finita para todo valor de r, independientemente del valor de E. Así, al igual que para la partícula libre, todas las energías no negativas del átomo de hidrógeno están permitidas. Físicamente, estas funciones propias corresponden a estados en los que el electrón no está ligado al núcleo: es decir, en los que el átomo está ionizado. (Una analogía mecanoclásica es la de un cometa que se mueve en una órbita hiperbólica en torno al Sol. El cometa no está ligado, y hace una sola visita al sistema solar.) Puesto que tenemos valores continuos en lugar de discretos para $E \geq 0$, las funciones propias con energía positiva se denominan ***funciones propias del continuo***. La parte angular de una función de onda del continuo es un armónico esférico. Al igual que las funciones de onda de la partícula libre, las del continuo no son normalizables en el sentido habitual.

Consideremos ahora los estados *enlazantes* del átomo de hidrógeno, es decir, aquéllos con $E < 0$. En este caso, la cantidad entre paréntesis en la Ecuación (6.66) es positiva. Como queremos que las funciones de onda permanezcan fintitas cuando r tiende a infinito, escogemos el signo menos en la Ecuación (6.66) y, con objeto de obtener una relación de recurrencia de dos términos, hacemos la sustitución

$$R(r) = e^{-Cr}K(r) \tag{6.68}$$

$$C \equiv \left(-\frac{2E}{ae'^2}\right)^{1/2} \tag{6.69}$$

donde e, en la Ecuación (6.68), denota la base de los logaritmos naturales, y no la carga del protón. La utilización de la sustitución (6.68) no garantiza nada acerca del comportamiento de la función de onda para valores grandes de r. La ecuación diferencial que obtenemos con esta sustitución tiene dos soluciones linealmente independientes. Podemos realizar cualquier sustitución que queramos en una ecuación diferencial. De hecho, podríamos hacer la sustitución $R(r) = e^{+Cr}J(r)$ y también obtendríamos las funciones propias, y los valores propios correctos. La relación entre J y K sería naturalmente, $J(r) = e^{-2Cr}K(r)$.

Procediendo con la sustitución (6.68), evaluamos las funciones R' y R'', las sustituimos en la Ecuación (6.64), multiplicamos por r^2e^{Cr}, y usamos la Ecuación (6.69), para obtener la siguiente ecuación diferencial para $K(r)$:

$$r^2K'' + (2r - 2Cr^2)K' + [(2Za^{-1} - 2C)r - l(l+1)]K = 0 \tag{6.70}$$

Podríamos usar ahora una serie de potencias de la forma

$$K = \sum_{k=0}^{\infty} c_k r^k \tag{6.71}$$

para K. Si lo hiciéramos, encontraríamos que, en general, son nulos los primeros coeficientes de la Ecuación (6.71). Si c_s es el primer coeficiente diferente de cero, dicha ecuación puede escribirse como

$$K = \sum_{k=s}^{\infty} c_k r^k\,, \qquad c_s \neq 0 \tag{6.72}$$

Haciendo $j \equiv k - s$, y definiendo b_j como $b_j \equiv c_{j+s}$, obtenemos

$$K = \sum_{j=0}^{\infty} c_{j+s} r^{j+s} = r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j\,, \qquad b_0 \neq 0 \tag{6.73}$$

(Aunque las sustituciones que estamos haciendo puedan parecer arbitrarias, constituyen el procedimiento habitual para resolver ecuaciones diferenciales mediante series de potencias.) En la Ecuación (6.73), s es un entero cuyo valor ha de determinarse mediante sustitución en la ecuación diferencial. Para ello escribimos

$$K(r) = r^s M(r) \tag{6.74}$$

$$M(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j\,, \qquad b_0 \neq 0 \tag{6.75}$$

Evaluando K' y K'' a partir de la Ecuación (6.74) y sustituyendo en la (6.70), obtenemos

$$r^2M'' + [(2s+2)r - 2Cr^2]M' + [s^2 + s + (2Za^{-1} - 2C - 2Cs)r - l(l+1)]M = 0 \tag{6.76}$$

Para determinar s, hacemos $r = 0$ en esta última ecuación. Según la Ecuación (6.75), tenemos

$$M(0) = b_0\,, \qquad M'(0) = b_1\,, \qquad M''(0) = 2b_2 \tag{6.77}$$

y usando la Ecuación (6.77) en la (6.76), nos queda para $r = 0$

$$b_0(s^2 + s - l^2 - l) = 0 \tag{6.78}$$

Puesto que b_0 no es cero, el término entre paréntesis debe anularse: $s^2 + s - l^2 - l = 0$. Ésta es una ecuación de segundo grado en la incógnita s, cuyas raíces son

$$s = l\,, \qquad s = -l - 1 \tag{6.79}$$

Estas raíces corresponden a dos soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial. Examinémoslas atendiendo al buen comportamiento de la función de onda. De las Ecuaciones (6.68), (6.74) y (6.75), tenemos

$$R(r) = e^{-Cr} r^s \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j\,. \tag{6.80}$$

Puesto que $e^{-Cr} = 1 - Cr + \ldots$, la función $R(r)$ se comporta como $b_0 r^s$ para valores pequeños de r. Para la raíz $s = l$, $R(r)$ se comporta bien en el origen. Sin embargo, para $s = -l - 1$, $R(r)$ es proporcional a

$$\frac{1}{r^{l+1}} \tag{6.81}$$

para valores pequeños de r. Como $l = 0, 1, 2, \ldots$, la raíz $s = -l - 1$ hace que el factor radial de la función de onda sea infinito en el origen. Muchos textos toman este hecho como razón suficiente para descartar esta raíz. Sin embargo, no se trata de un argumento válido, ya que para el átomo de hidrógeno *relativista* las funciones propias con $l = 0$ son infinitas en $r = 0$. Consideramos por tanto la función (6.81) desde el punto de vista de la integrabilidad cuadrática, ya que, ciertamente, hemos de exigir que las funciones propias de los estados enlazantes sean normalizables.

La integral de normalización [Ecuación (5.80)] para las funciones radiales que se comportan como la función (6.81) viene dada por

$$\int_0 |R|^2 r^2 dr \approx \int_0 \frac{1}{r^{2l}}\, dr$$

para valores pequeños de r. El comportamiento de esta integral en el límite inferior de integración es

$$\left.\frac{1}{r^{2l-1}}\right|_{r=0} \tag{6.82}$$

Para $l = 1, 2, 3, \ldots$, el valor de (6.82) es infinito, y la integral de normalización es infinita. Por esta razón, debemos descartar la raíz $s = -l - 1$ para $l \geq 1$. Sin embargo, para $l = 0$, la función (6.82) tiene un valor finito, y la integrabilidad cuadrática queda asegurada. Así pues, existe una solución cuadráticamente integrable para la ecuación radial que se comporta como r^{-1} para valores pequeños de r.

Un estudio más detallado de esta solución muestra que corresponde a un valor de la energía que no aparece en el espectro experimental del átomo de hidrógeno. La solución del tipo r^{-1} debe, por tanto, descartarse, pero hay controversia en la razón para hacerlo. Daremos las dos razones que se dan más a menudo, sin entrar en los detalles. Un punto de vista es que la solución $1/r$ satisface la

ecuación de Schrödinger en todo el espacio salvo en el origen, y, por ello, debe descartarse [*Dirac*, página 156; B.H. Armstrong y E.A. Power, *Am. J. Phys.*, **31**, 269 (1963)]. El segundo punto de vista es que la solución $1/r$ debe descartarse porque el operador Hamiltoniano para ella no es hermítico (*Merzbacher*, Sección 10.5). (En el Capítulo 7 definiremos los operadores hermíticos, y demostraremos que los operadores mecanocuánticos deben ser hermíticos.)

Tomando la primera raíz de la Ecuación (6.79), nos queda para el factor radial de la Ecuación (6.80)

$$R(r) = e^{-Cr} r^l M(r) \tag{6.83}$$

Haciendo $s = l$, la Ecuación (6.76) se transforma en

$$rM'' + (2l + 2 - 2Cr)M' + (2Za^{-1} - 2C - 2Cl)M = 0 \tag{6.84}$$

y, a partir de la Ecuación (6.75), obtenemos

$$M(r) = \sum_{j=0}^{\infty} b_j r^j \tag{6.85}$$

$$M' = \sum_{j=0}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j r^{j-1} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) b_{k+1} r^k = \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) b_{j+1} r^j$$

$$M'' = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} = \sum_{j=1}^{\infty} j(j-1) b_j r^{j-2} = \sum_{k=0}^{\infty} (k+1) k b_{k+1} r^{k-1}$$

$$= \sum_{j=0}^{\infty} (j+1) j b_{j+1} r^{j-1}$$

Sustituyendo estas expresiones en (6.84) y combinando las sumas, nos queda

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[j(j+1) b_{j+1} + 2(l+1)(j+1) b_{j+1} + \left(\frac{2Z}{a} - 2C - 2Cl - 2Cj \right) b_j \right] r^j = 0$$

Haciendo el coeficiente de r^j igual a cero, obtenemos la relación de recurrencia

$$b_{j+1} = \frac{(2C + 2Cl + 2Cj - 2Za^{-1})}{j(j+1) + 2(l+1)(j+1)} b_j \tag{6.86}$$

Ahora, debemos examinar el comportamiento de las series infinitas (6.85) para valores grandes de r. Como el comportamiento de las series para estos valores está determinado por los términos con potencias elevadas de j, examinamos la razón b_{j+1}/b_j para valores elevados de j:

$$\frac{b_{j+1}}{b_j} \sim \frac{2Cj}{j^2} = \frac{2C}{j}, \qquad \text{cuando } j \text{ es grande} \tag{6.87}$$

Consideremos, por otro lado, la serie de potencias para e^{2Cr}:

$$e^{2Cr} = 1 + 2Cr + \cdots + \frac{(2C)^j r^j}{j!} + \frac{(2C)^{j+1} r^{j+1}}{(j+1)!} + \cdots \tag{6.88}$$

La razón entre los coeficientes de potencias sucesivas de r en esta ecuación viene dada por

$$\frac{(2C)^{j+1}}{(j+1)!} \cdot \frac{j!}{(2C)^j} = \frac{2C}{j+1} \sim \frac{2C}{j}, \qquad \text{cuando } j \text{ es grande}$$

y es la misma que la de la Ecuación (6.87) para valores elevados de j. Esto sugiere que para valores grandes de r, la serie infinita (6.85) se comporta como e^{2Cr}, y la función radial (6.83) se comporta como

$$R(r) \sim e^{-Cr} r^l e^{2Cr} = r^l e^{Cr} \tag{6.89}$$

$R(r)$ se hace por tanto infinita cuando r tiende a infinito y no es cuadráticamente integrable. La única forma de impedir esta "catástrofe infinita" es (como en el caso del oscilador armónico) truncar la serie de forma que tenga un número finito de términos, en cuyo caso, el factor e^{-Cr} asegura que la función de onda se haga cero cuando r tiende a infinito. Sea $b_k r^k$ el último término de la serie. Para que todos los términos $b_{k+1}, b_{k+2}, \ldots$ se anulen, la fracción que multiplica a b_j en la relación de recurrencia (6.86) debe valer cero para $j = k$. Tenemos, pues, que

$$2C(k + l + 1) = 2Za^{-1}, \qquad k = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.90}$$

Los números cuánticos k y l son enteros, y definimos ahora un nuevo entero n de la forma

$$n \equiv k + l + 1, \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{6.91}$$

De acuerdo con la Ecuación (6.91), el número cuántico l debe satisfacer

$$l \leq n - 1 \tag{6.92}$$

por lo que l debe variar entre 0 y $n - 1$.

Niveles de energía. Utilizando la Ecuación (6.91) en (6.90), obtenemos

$$Cn = Za^{-1} \tag{6.93}$$

y sustituyendo aquí $C \equiv (-2E/ae'^2)^{1/2}$ [Ecuación (6.69)] y despejando E, nos queda

$$E = -\frac{Z^2}{n^2}\left(\frac{e'^2}{2a}\right) = -\frac{Z^2 \mu e'^4}{2n^2 \hbar^2} \tag{6.94}$$

donde $a \equiv \hbar^2 \mu e'^2$ [Ecuación (6.63)]. Éstos son los niveles de energía enlazantes del átomo hidrógenoide, y son discretos. La Figura 6.6 muestra la curva de energía potencial [Ecuación (6.57)] y algunos de los niveles de energía permitidos para el átomo de hidrógeno ($Z = 1$). El cuadriculado indica que todas las energías positivas están permitidas.

Para la absorción y la emisión de luz se obtiene que están permitidos todos los cambios posibles en el número cuántico n. Los números de ondas [Ecuación (4.65)] de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno son entonces

$$\tilde{\nu} \equiv \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{E_2 - E_1}{hc} = \frac{e'^2}{2ahc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \equiv R_{\text{H}}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{6.95}$$

donde $R_H = 109677.6\ \text{cm}^{-1}$ es la *constante de Rydberg* para el hidrógeno.

Degeneración. ¿Están degenerados los niveles de energía del átomo de hidrógeno? Para los estados enlazantes, la energía (6.94) depende solamente de n. Sin embargo, la función de onda (6.61) depende de los tres números cuánticos n, l y m, cuyos valores permitidos son [Ecuaciones (6.91), (6.92), (5.108) y (5.109)]

$$n = 1, 2, 3, \ldots \qquad \textbf{(6.96)*}$$
$$l = 0, 1, 2, \ldots, n - 1 \qquad \textbf{(6.97)*}$$
$$m = -l, -l + 1, \ldots, 0, \ldots, l - 1, l \qquad \textbf{(6.98)*}$$

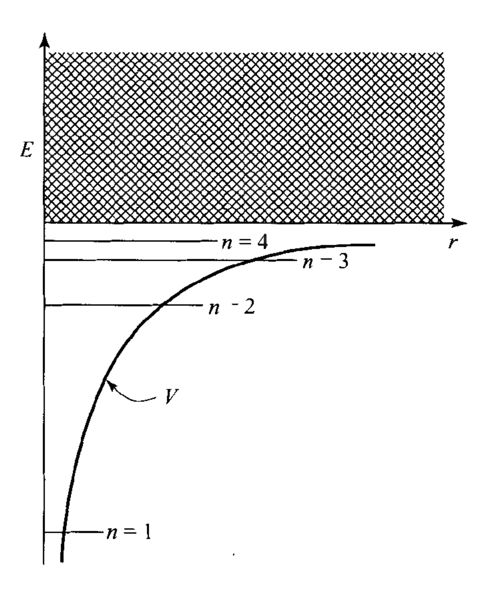


FIGURA 6.6 Niveles de energía del átomo de hidrógeno.

Los estados con diferentes valores de l o m, pero con el mismo valor de n, tienen la misma energía; hay degeneración salvo para el caso $n = 1$, en el que l y m son ambos 0. Para un valor dado de n, tenemos n valores diferentes de l. Para cada uno de estos valores de l, tenemos $2l + 1$ valores de m. El grado de degeneración de un nivel enlazante del átomo de hidrógeno resulta ser igual a n^2 (omitiendo las consideraciones de espín): *véase* Problema 6.10. Para los niveles del contínuo, no hay restricción en el valor máximo de l para una energía dada; por tanto, estos niveles están infinitamente degenerados.

La ecuación radial para el átomo de hidrógeno puede resolverse también usando el método de los operadores escalera –también conocido como método de *factorización*: *véase* Z.W. Salsburg, *Am. J. Phys.*, **33**, 36 (1965)–.

6.6 FUNCIONES DE ONDA DE ESTADOS ENLAZANTES DEL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

El factor radial. Utilizando la Ecuación (6.93), obtenemos para la relación de recurrencia (6.86)

$$b_{j+1} = \frac{2Z}{na} \frac{j + l + 1 - n}{(j + 1)(j + 2l + 2)} b_j \tag{6.99}$$

La discusión que precede a la Ecuación (6.91) muestra que la potencia más elevada de r en el polinómio $M(r) = \sum_j b_j r^j$ [Ecuación (6.85)] es $k = n - l - 1$; por tanto, usando $C = Z/na$ [Ecuación (6.93)] en $R(r) = e^{-Cr} r^l M(r)$ [Ecuación (6.83)], obtenemos para el factor radial de la función de onda ψ del átomo de hidrógeno la expresión

$$R_{nl}(r) = r^l e^{\ Zr/na} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_j r^j \tag{6.100}$$

donde $a \equiv \hbar^2/\mu e'^2$ [Ecuación (6.63)]. Las funciones de onda enlazantes completas de los átomos hidrogenoides vienen dadas por [Ecuación (6.61)]

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) = R_{nl}(r)S_{lm}(\theta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{6.101}$$

Las primeras funciones theta se dan en la Tabla 5.1.

¿Cuántos nodos tiene $R(r)$? La función radial es cero en $r = \infty$, en $r = 0$ para $l \neq 0$, y en los valores de r que anulan la función $M(r)$. $M(r)$ es un polinomio de grado $n - l - 1$, y puede demostrarse que las raíces de $M(r) = 0$ son todas reales y positivas. Así pues, aparte del origen y de infinito, $R(r)$ tiene $(n - l - 1)$ nodos. Los nodos de los armónicos esféricos se discuten en el Problema 6.35.

Energía y función de onda para el estado fundamental. Para el estado fundamental del átomo hidrogenoide tenemos $n = 1$, $l = 0$, y $m = 0$. El factor radial (6.100) es

$$R_{10}(r) = b_0 e^{\ Zr/a} \tag{6.102}$$

La constante b_0 se determina mediante normalización [Ecuación (5.80)]:

$$|b_0|^2 \int_0^\infty e^{-2Zr/a} r^2 dr = 1$$

Usando la integral (A.7) del Apéndice, tenemos

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \tag{6.103}$$

Multiplicando por $Y_0^0 = 1/(4\pi)^{1/2}$, obtenemos para la función de onda del estado fundamental

$$\psi_{100} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a} \tag{6.104}$$

Las energías y las funciones de onda del átomo de hidrógeno contienen la masa reducida, dada, según la Ecuación (6.59), por

$$\mu_{\rm H} = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{1 + m_e/m_p} = \frac{m_e}{1 + 0.000544617} = 0.9994557 m_e \tag{6.105}$$

donde m_p es la masa del protón, y el valor de m_e/m_p se ha tomado de la Tabla A.1. La masa reducida es muy similar a la masa del electrón, y, por ello, muchos textos utilizan la masa del electrón en lugar de la masa reducida en la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. Esto implica suponer que la masa del protón es infinita, comparada con la masa del electrón, en la Ecuación (6.105), y que todo el movimiento interno es movimiento del electrón. El error que se introduce al emplear la masa del electrón en lugar de la masa reducida es de una parte en dos mil para el átomo de hidrógeno. Para átomos más pesados, este error es incluso menor. Además, para átomos polielectrónicos la corrección para el movimiento nuclear es bastante complicada. Por todo ello, en adelante supondremos que el núcleo es infinitamente pesado, y utilizaremos simplemente la masa del electrón al escribir la ecuación de Schrödinger para átomos.

Si reemplazamos la masa reducida del átomo de hidrógeno por la masa del electrón, la cantidad a definida por la Ecuación (6.63) queda como sigue

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e'^2} = 0.52918 \text{ Å} \tag{6.106}$$

donde el subíndice cero indica que se usa la masa del electrón en lugar de la masa reducida. La cantidad a_0 recibe el nombre de ***radio de Bohr***, puesto que es el radio del círculo en el que se mueve el electrón en el estado fundamental del átomo de hidrógeno, en el modelo atómico de Bohr. Por supuesto que hay una cierta probabilidad de encontrar al electrón a cualquier distancia del núcleo, ya que la función de onda del estado fundamental (6.104) no se anula para ningún valor finito de r. El electrón no está pues confinado en un círculo.

Una unidad conveniente para las energías electrónicas es el ***electrón-voltio*** (eV), que se define como la energía cinética que adquiere un electrón cuando se acelera mediante una diferencia de potencial de un voltio (V). La diferencia de potencial se define como energía por unidad de carga. Puesto que $e = 1.602177 \times 10^{-19}$C, y 1 V·C = 1 J = 10^7 ergios, tenemos

$$1 \text{ eV} = 1.602177 \times 10^{-19} \text{ J} = 1.602177 \times 10^{-12}\text{erg} \tag{6.107}$$

EJEMPLO Calcule la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno en unidades SI, y pase el resultado a electrón-voltios.

La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno se obtiene sustituyendo en la Ecuación (6.94) $n = 1$, $Z = 1$, y $e' = e/(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$, con lo que queda $E = -\mu e^4/8h^2\varepsilon_0^2$. Usando la Ecuación (6.105) para μ, calculamos

$$E = -\frac{0.9994557(9.10939 \times 10^{-31} \text{ kg})(1.602177 \times 10^{-19} \text{ C})^4}{8(6.62608 \times 10^{-34} \text{ J s})^2(8.8541878 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{N m}^2)^2}$$

$$= -(2.17868 \times 10^{-18} \text{ J})[(1 \text{ eV})/(1.602177 \times 10^{-19} \text{ J})]$$

$$E = -13.598 \text{ eV} \tag{6.108}$$

que es un número que merece la pena recordar. Ésta es la energía mínima necesaria para ionizar un átomo de hidrógeno en su estado fundamental.

EJEMPLO Determine $\langle T \rangle$ para el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Las Ecuaciones (3.89) para $\langle T \rangle$ y (6.7) para $\nabla^2\psi$, dan

$$\langle T \rangle = \int \psi^* \hat{T} \psi \, d\tau = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \int \psi^* \nabla^2 \psi \, d\tau$$

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{L}^2\psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \psi}{\partial r}$$

ya que $\hat{L}^2\psi = l(l+1)\hbar^2\psi$, y $l = 0$ para un estado s. A partir de la Ecuación (6.104), con $Z = 1$ tenemos $\psi = \pi^{-1/2}a^{-3/2}e^{-r/a}$, así que $\partial\psi/\partial r = -\pi^{-1/2}a^{-5/2}e^{-r/a}$, y $\partial^2\psi/\partial r^2 = \pi^{-1/2}a^{-7/2}e^{-r/a}$. Usando $d\tau = r^2 \, sen\, \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$ [Ecuación (5.78)], obtenemos

$$\langle T \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{\pi a^4}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\left(\frac{1}{a}e^{-2r/a} - \frac{2}{r}e^{-2r/a}\right) r^2 \text{sen}\, \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2\mu\pi a^4}\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \text{sen}\, \theta \, d\theta \int_0^{\infty}\left(\frac{r^2}{a}e^{-2r/a} - 2re^{-2r/a}\right) dr = \frac{\hbar^2}{2\mu a^2} = \frac{e'^2}{2a}$$

donde hemos usado la integral A.7 del Apéndice, y la relación $a = \hbar^2/\mu e'^2$. Según la Ecuación (6.94), $e'^2/2a$ es la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno cambiada de signo, y la Ecuación (6.108) da $\langle T \rangle = 13.598$ eV.

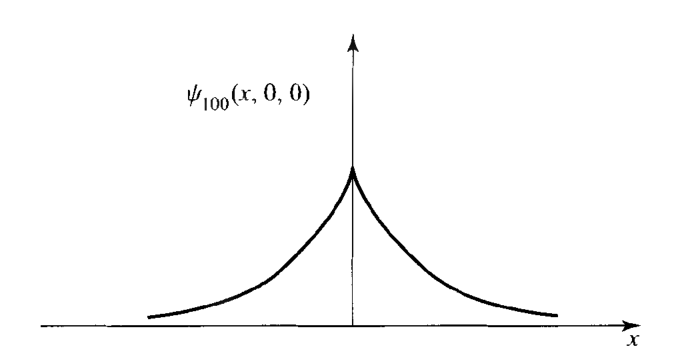


FIGURA 6.7 Vértice en la función de onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno.

Analicemos una característica interesante de la función de onda del estado fundamental dada por la Ecuación (6.104). Sabemos que $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$. Para los puntos del eje x en los que $y = 0$ y $z = 0$, tenemos $r = (x^2)^{1/2} = |x|$, y

$$\psi_{100}(x, 0, 0) = \pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Z|x|/a} \tag{6.109}$$

La Figura 6.7 muestra como varía $\psi_{100}(x, 0, 0)$ a lo largo del eje x. Aunque la función de onda ψ_{100} es continua en el origen, la pendiente de la tangente a la curva es positiva a la izquierda del origen y negativa a la derecha del mismo, de modo que $\partial\psi/\partial x$ es discontinua en el origen. Decimos que la función de onda tiene un ***vértice*** en el origen. El vértice se debe a que la energía potencial $V = -Ze'^2/r$ se hace infinita en el origen. Recordemos la discontinuidad de la pendiente de las funciones de onda de la partícula en una caja en las paredes de la misma.

Hemos denotado las funciones de onda de los estados enlazantes del átomo de hidrógeno mediante tres subíndices, que indican los valores de n, l y m. Una notación alternativa es aquella en la que se indica el valor de l con una letra

letra	s	p	d	f	g	h	i	k	...
l	0	1	2	3	4	5	6	7	...

(6.110)*

Las letras s, p, d, y f tienen un origen espectroscópico, y significan aguda (en inglés, ***sharp***), principal, difusa y fundamental. Después de estas letras se sigue por orden alfabético (exceptuando la j, que se omite). Precediendo a la letra que se asocia al número cuántico l, se escribe el valor del número cuántico n. Así, la función de onda del estado fundamental ψ_{100} se escribe como ψ_{1s}, o simplemente $1s$.

Funciones de onda para $n = 2$. Para $n = 2$, tenemos los siguientes estados ψ_{200}, ψ_{21-1}, ψ_{210} y ψ_{211}. Denotemos ψ_{200} como ψ_{2s}. Para distinguir las tres funciones $2p$, empleamos un subíndice que expresa el valor de m: $\psi_{2p_{-1}}$, ψ_{2p_0}, ψ_{2p_1}. El factor radial de la función de onda depende de n y de l, pero no de m, como se ve en la Ecuación (6.100). Cada una de las tres funciones de onda $2p$ tiene pues el mismo factor radial. Los factores radiales de las funciones $2s$ y $2p$ pueden obtenerse de la forma habitual, a partir de las Ecuaciones (6.100) y (6.99) más la normalización correspondiente. Los resultados se dan en la Tabla 6.1. Nótese que el factor exponencial para las funciones radiales con $n = 2$ no es el mismo que el de la función radial R_{1s}. La función de onda completa se obtiene multiplicando el factor radial por el armónico esférico apropiado. Usando la

TABLA 6.1 Factores radiales de las funciones de onda hidrogenoides

$$R_{1s} = 2\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$R_{2s} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a}$$

$$R_{2p} = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a}$$

$$R_{3s} = \frac{2}{3\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2r^2}{27a^2}\right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3p} = \frac{8}{27\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a} - \frac{Z^2r^2}{6a^2}\right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3d} = \frac{4}{81\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2 e^{-Zr/3a}$$

Ecuación (6.101) y las Tablas 6.1 y 5.1, obtenemos

$$\psi_{2s} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a}\right) e^{-Zr/2a} \tag{6.111}$$

$$\psi_{2p_{-1}} = \frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi} \tag{6.112}$$

$$\psi_{2p_0} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \cos\theta \tag{6.113}$$

$$\psi_{2p_1} = \frac{1}{8\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi} \tag{6.114}$$

En la Tabla 6.1 se dan algunos factores radiales normalizados para las funciones de onda hidrogenoides, y en la Figura 6.8 se representan gráficamente algunas de las funciones radiales. El factor r^l hace que las funciones radiales se anulen en $r = 0$, salvo para los estados s.

La función de distribución radial. La probabilidad de encontrar al electrón en la región del espacio comprendida entre r y $r + dr$, θ y $\theta + d\theta$ y ϕ, y $\phi + d\phi$ [Ecuación (5.78)] es

$$|\psi|^2 d\tau = [R_{nl}(r)]^2 |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi \tag{6.115}$$

Preguntémonos ahora cuál es la probabilidad de que el valor de la coordenada radial r del electrón esté comprendido entre r y $r + dr$, sin ninguna restricción en cuanto a los valores de θ y ϕ. Ésta es la probabilidad de encontrar al electrón en una delgada capa esférica centrada en el origen, de radio interior r y de radio exterior $r + dr$. Debemos, por tanto, sumar las probabilidades infinitesimales dadas por la Ecuación (6.115), para todos los valores posibles de θ y de ϕ manteniendo fija r, lo que equivale a integrar dicha ecuación sobre θ y ϕ. La probabilidad, entonces, de encontrar al electrón entre r y $r + dr$ viene dada por

$$[R_{nl}(r)]^2 r^2\, dr \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi = [R_{nl}(r)]^2 r^2\, dr \tag{6.116}$$

ya que los armónicos esféricos estan normalizados:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} |Y_l^m(\theta,\phi)|^2 \operatorname{sen}\theta\, d\theta\, d\phi = 1 \tag{6.117*}$$

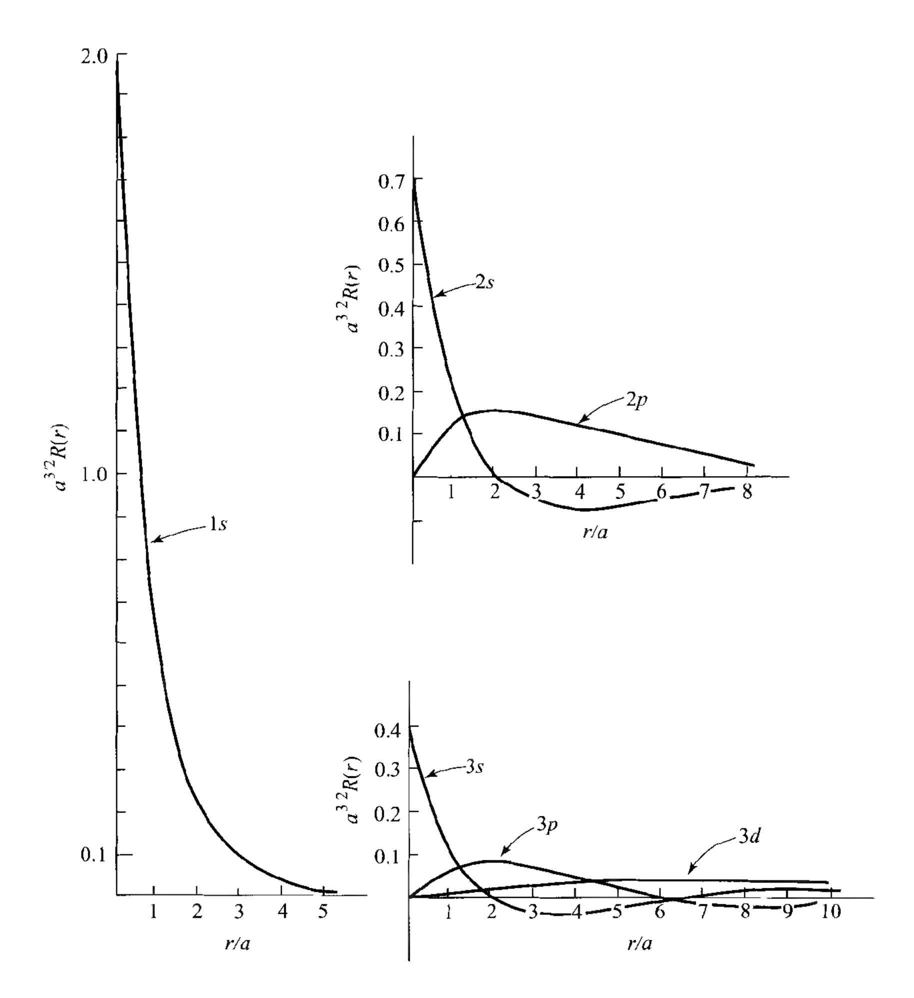


FIGURA 6.8 Gráficas de los factores radiales $R_{nl}(r)$ de las funciones de onda del átomo de hidrógeno (Z=1). Se utiliza la misma escala en todas las gráficas. (En algunos textos, estas funciones no se dibujan con la escala correcta.)

como se ha visto en las Ecuaciones (5.72) y (5.80). La función $R^2(r)r^2$, que determina la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia r del núcleo, se denomina ***función de distribución radial*** (*véase* la Figura 6.9). Aunque $R_{1s}(r)$ no es cero en el origen, la función de distribución radial 1s sí lo es en $r = 0$, debido al factor r^2; el volumen de una delgada capa esférica se hace cero cuando r tiende a cero. El máximo de la función de distribución radial para el estado 1s del hidrógeno está situado en $r = a$.

EJEMPLO Determine la probabilidad de que el electrón del estado fundamental del átomo de hidrógeno esté a una distancia del núcleo inferior a a.

Queremos determinar la probabilidad de que la coordenada radial caiga entre 0 y a. Para ello, tomamos la probabilidad infinitesimal (6.116) de estar entre r y $r + dr$, y sumamos en el rango que va desde 0 hasta

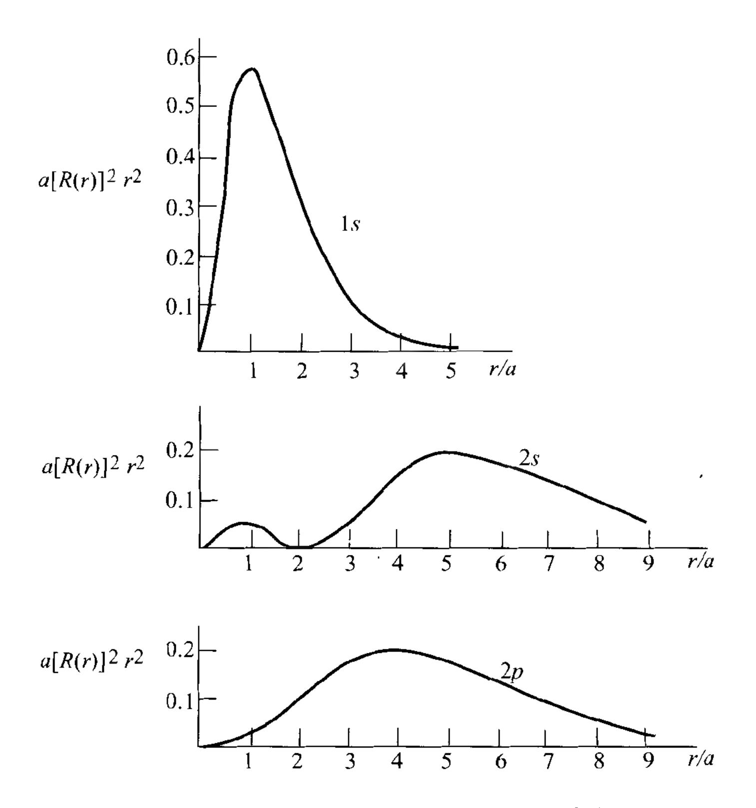


FIGURA 6.9 Gráficas de las funciones de distribución radial $[R_{nl}(r)]^2 r^2]$ para el átomo de hidrógeno.

a. Esta suma de cantidades infinitesimales es la integral definida

$$\int_0^a R_{nl}^2 r^2\, dr = \frac{4}{a^3}\int_0^a e^{-2r/a} r^2\, dr = \frac{4}{a^3} e^{-2r/a}\left(-\frac{r^2 a}{2} - \frac{2ra^2}{4} - \frac{2a^3}{8}\right)\Bigg|_0^a$$

$$= 4[e^{-2}(-5/4) - (-1/4)] = 0.323$$

donde la función R_{10} se ha tomado de la Tabla 6.1, y se ha utilizado la integral A.6 del Apéndice.

Funciones hidrogenoides reales. El factor $e^{im\phi}$ hace imaginarios los armónicos esféricos, salvo para $m = 0$. En lugar de manejar funciones de onda imaginarias, como las dadas por las Ecuaciones (6.112) y (6.114), los químicos utilizan a menudo funciones de onda hidrogenoides reales, formadas mediante combinaciones lineales de las funciones complejas. Este procedimiento está justificado por el teorema dado en la Sección 3.6, según el cual cualquier combinación lineal de funciones propias de un nivel de energía degenerado es una función propia del Hamiltoniano con el mismo valor propio. Como la energía del átomo de hidrógeno no depende de m, los estados $2p_1$ y $2p_{-1}$ pertenecen a un nivel de energía degenerado, y cualquier combinación lineal de éstos es una función propia del Hamiltoniano con el mismo valor propio de la energía.

Una forma de combinar estas dos funciones para obtener una función real es la siguiente

$$\psi_{2p_x} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{2p_{-1}} + \psi_{2p_1}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a}\,\text{sen}\,\theta\cos\phi \tag{6.118}$$

donde hemos usado las Ecuaciones (6.112) y (6.114), y la relación $e^{\pm i\phi} = \cos\phi \pm i \operatorname{sen}\phi$. El factor $1/\sqrt{2}$ normaliza a ψ_{2p_x}:

$$\int |\psi_{2p_x}|^2\, d\tau = \frac{1}{2}\left(\int |\psi_{2p_{-1}}|^2\, d\tau + \int |\psi_{2p_1}|^2\, d\tau + \int \psi^*_{2p_{-1}}\psi_{2p_1}\, d\tau + \int \psi^*_{2p_1}\psi_{2p_{-1}}\, d\tau\right)$$

$$= \tfrac{1}{2}(1 + 1 + 0 + 0) = 1$$

Aquí hemos usado el hecho de que ψ_{2p_1} y $\psi_{2p_{-1}}$ están normalizadas y son ortogonales, ya que

$$\int_0^{2\pi} (e^{-i\phi})^* e^{i\phi}\, d\phi = \int_0^{2\pi} e^{2i\phi}\, d\phi = 0$$

La forma de designar a la nueva función de onda construida en la Ecuación (6.118), ψ_{2p_x}, se explica cuando se observa que la Ecuación (5.51) da

$$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} x e^{-Zr/2a} \tag{6.119}$$

Una segunda forma de combinar las funciones es

$$\psi_{2p_y} \equiv \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{2p_1} - \psi_{2p_{-1}}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi\, e^{-Zr/2a} \tag{6.120}$$

$$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} y e^{-Zr/2a} \tag{6.121}$$

La función ψ_{2p_0} es real, y, a menudo, se denota como

$$\psi_{2p_0} = \psi_{2p_z} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{2a}\right)^{5/2} z e^{-Zr/2a} \tag{6.122}$$

donde la Z mayúscula es el número de protones del núcleo, y z minúscula es la coordenada z del electrón. Las funciones ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y} y ψ_{2p_z} son ortogonales entre sí (Problema 6.36). Nótese que ψ_{2p_z} vale cero en el plano xy, y es positiva por encima de este plano y negativa por debajo del mismo.

Las funciones $\psi_{2p_{-1}}$ y ψ_{2p_1} son funciones propias de $\hat{L}^2$ con el *mismo* valor propio: $2\hbar^2$. El razonamiento dado en la Sección 3.6 muestra que las combinaciones lineales (6.118) y (6.120) son también funciones propias de $\hat{L}^2$ con valor propio $2\hbar^2$. Sin embargo, $\psi_{2p_{-1}}$ y ψ_{2p_1} son funciones propias de $\hat{L}_z$ con *diferentes* valores propios: $-\hbar$ y $+\hbar$. Por tanto, ψ_{2p_x} y ψ_{2p_y} no son funciones propias de $\hat{L}_z$.

Podemos extender este procedimiento de construcción de funciones de onda reales a estados más elevados. Puesto que m varia entre $-l$ y $+l$, para cada función compleja que contenga el factor $e^{-i|m|\phi}$ hay una función con el mismo valor de n y l pero con el factor $e^{+i|m|\phi}$. La suma y la resta de estas funciones da dos funciones reales, una con el factor $\cos(|m|\phi)$, y otra con el factor $\operatorname{sen}(|m|\phi)$. En la Tabla 6.2 se da una relación de estas funciones de onda reales para los átomos hidrogenoides. Los subíndices de estas funciones se obtienen mediante consideraciones similares a las efectuadas en el caso de las funciones $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$. Por ejemplo,

$$\psi_{3d_{xy}} \equiv (1/i\sqrt{2})(\psi_{3d_2} - \psi_{3d_{-2}})$$

$$= \frac{1}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a} r^2 \operatorname{sen}^2\theta\,(2\operatorname{sen}\phi\cos\phi)$$

$$= \frac{2}{81\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} e^{-Zr/3a} xy$$

TABLA 6.2 Funciones de onda hidrogenoides reales

$$1s = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2} e^{-Zr/a}$$

$$2s = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a}\right) e^{-Zr/2a}$$

$$2p_z = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a}\cos\theta$$

$$2p_x = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$$

$$2p_y = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$$

$$3s = \frac{1}{81(3\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{3/2}\left(27 - 18\frac{Zr}{a} + 2\frac{Z^2r^2}{a^2}\right) e^{-Zr/a}$$

$$3p_z = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - \frac{Zr}{a}\right) re^{-Zr/3a}\cos\theta$$

$$3p_x = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - \frac{Zr}{a}\right) re^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\phi$$

$$3p_y = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{5/2}\left(6 - \frac{Zr}{a}\right) re^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$$

$$3d_{z^2} = \frac{1}{81(6\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a}(3\cos^2\theta - 1)$$

$$3d_{xz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta\cos\phi$$

$$3d_{yz} = \frac{2^{1/2}}{81\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}\,\theta\cos\theta\,\mathrm{sen}\,\phi$$

$$3d_{x^2-y^2} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}^2\theta\cos 2\phi$$

$$3d_{xy} = \frac{1}{81(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a}\right)^{7/2} r^2e^{-Zr/3a}\,\mathrm{sen}^2\theta\,\mathrm{sen}\,2\phi$$

donde hemos hecho uso de la Tabla 6.1 para el factor radial, de la Tabla 5.1 para el factor theta, de la función $e^{im\phi}/\sqrt{2\pi}$ para el factor phi, y de la identidad $\mathrm{sen}\,2\phi = 2\,\mathrm{sen}\,\phi\cos\phi$.

Las funciones hidrogenoides reales se obtienen a partir de las funciones complejas, reemplazando la función $e^{im\phi}/(2\pi)^{1/2}$ por $\pi^{-1/2}\mathrm{sen}\,|m|\phi$, ó $\pi^{-1/2}\cos|m|\phi$, para $m \neq 0$; para $m = 0$, el factor ϕ es $1/(2\pi)^{1/2}$ tanto para las funciones complejas como para las reales.

Cuando se trata con moléculas, los orbitales hidrogenoides reales son más útiles que los complejos. En la Sección 15.6 veremos, por ejemplo, que los orbitales atómicos reales $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ del átomo de oxígeno tienen las propiedades de simetría adecuadas para la construcción de una función de onda de la molécula de H_2O, mientras que los orbitales $2p$ complejos no las tienen.

6.7 ORBITALES HIDROGENOIDES

Las funciones de onda hidrogenoides son funciones de onda espaciales monoelectrónicas y, por tanto, orbitales hidrogenoides (Sección 6.5). Estas funciones se han obtenido para un átomo con un electrón, y no es admisible utilizarlas para ofrecer una representación verdaderamente precisa de la función de onda de un átomo polielectrónico. En el Capítulo 11 veremos cómo se utiliza el concepto de orbital para aproximar funciones de onda de átomos polielectrónicos. Por ahora, nos limitaremos a átomos con un solo electrón.

Existen fundamentalmente dos formas diferentes de representar los orbitales: una consiste en

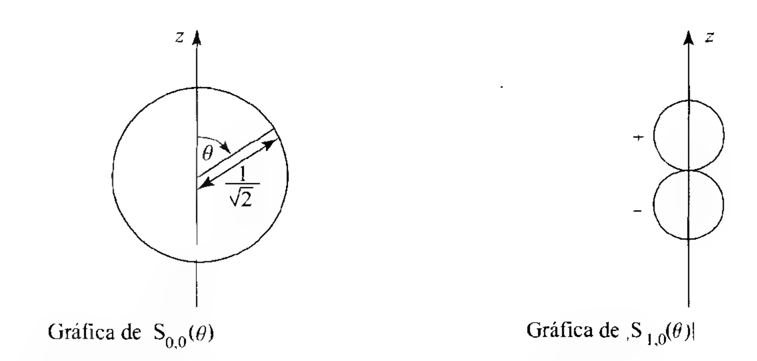


FIGURA 6.10 Gráficas de los factores θ en las funciones de onda s y p del átomo de hidrógeno.

hacer gráficas de las funciones, y la otra en dibujar las superficies de densidad de probabilidad constante.

Consideremos primero las gráficas de las funciones. Para representar en una gráfica cómo cambia la función ψ con las tres variables independientes r, θ y ϕ, necesitamos cuatro dimensiones. La naturaleza tridimensional de nuestro mundo impide hacer esta gráfica. En lugar de ello, hacemos las gráficas de los factores de ψ. Representando $R(r)$ frente a r obtenemos las curvas de la Figura 6.8, que no contienen información sobre la variación angular de ψ.

Consideremos ahora la representación gráfica de $S(\theta)$. Tenemos (Tabla 5.1)

$$S_{0,0} = 1/\sqrt{2}, \qquad S_{1,0} = \tfrac{1}{2}\sqrt{6}\cos\theta$$

Podemos hacer las gráficas de estas funciones usando coordenadas cartesianas bidimensionales, representando S en el eje vertical y θ en el eje horizontal. $S_{0,0}$ da entonces una línea recta horizontal, y $S_{1,0}$ da una curva de tipo coseno. Es más corriente, sin embargo, representar S usando coordenadas polares planas. La variable θ es el ángulo respecto al eje z positivo, y $S(\theta)$ es la distancia desde el origen hasta el punto de la gráfica. Para $S_{0,0}$ obtenemos un círculo, y para $S_{1,0}$ obtenemos dos círculos tangentes (Figura 6.10). El signo negativo del circulo inferior de la gráfica de $S_{1,0}$ indica que esta función es negativa para $\frac{1}{2}\pi < \theta \leq \pi$. Estrictamente hablando, al representar $\cos\theta$, sólo obtenemos el círculo superior, que se dibuja dos veces; para que aparezcan dos círculos tangentes, hemos de representar $|\cos\theta|$.

En lugar de representar los factores angulares por separado, podemos hacer una única gráfica para $|S(\theta)T(\phi)|$ en función de θ y ϕ. Usaremos coordenadas polares esféricas, y la distancia desde el origen hasta el punto de la gráfica será $|S(\theta)T(\phi)|$. Para un estado s, la función ST es independiente de los ángulos, y obtenemos una esfera de radio $1/(4\pi)^{1/2}$ al hacer la representación. Para un estado p_z, tenemos que $ST = \frac{1}{2}(3/\pi)^{1/2}\cos\theta$, y las gráfica de $|ST|$ consiste en dos esferas tangentes en el origen cuyos centros están situados sobre el eje z (Figura 6.11). La Figura 6.11 resulta, sin duda, familiar. Algunos textos dicen que esta es la forma del orbital p_z, lo que es incorrecto. Esta figura es simplemente una *representación gráfica* del *factor angular* de una función de onda p_z. Las representaciones de los factores angulares de p_x y p_y dan lugar a esferas tangentes que caen sobre los ejes x e y, respectivamente. Si representamos S^2T^2 en coordenadas polares esféricas, obtenemos superficies con la forma familiar del número ocho, que, insistimos de nuevo, son gráficas, y no formas de orbitales.

Consideremos ahora las superficies de contornos de densidad de probabilidad constante. Representaremos estas superficies en el espacio, y sobre cada una de ellas mantendremos constante el valor de $|\psi|^2$; es decir, la densidad de probabilidad. Evidentemente, si $|\psi|^2$ es constante sobre

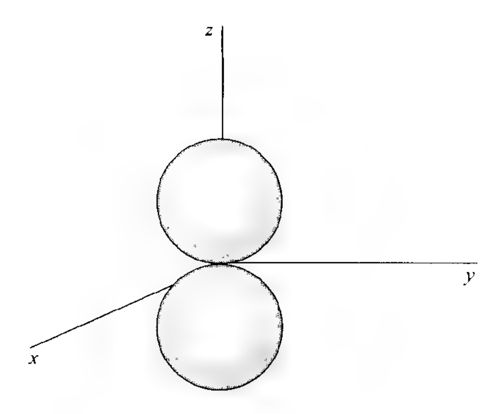


FIGURA 6.11 Gráfica de $|Y_1^0(\theta, \phi)|$, el factor angular de la función de onda p_z.

una superficie dada, $|\psi|$ también es constante sobre esa superficie: las superficies de contorno para $|\psi|^2$ y para $|\psi|$ son idénticas.

Para un orbital s, la función de onda ψ depende solamente de r, de forma que la superficie de contornos es una superficie en la que r es constante; es decir, una esfera centrada en el origen. Para determinar el tamaño de un orbital, tomamos una superficie de contornos dentro de la cual la probabilidad de encontrar al electrón es de, digamos, el 95 %. Tenemos de este modo que $\int_V |\psi|^2 d\tau = 0.95$, donde V es el volumen encerrado por la superficie de contornos del orbital.

Obtengamos ahora la sección transversal del orbital hidrogenoide $2p_y$ en el plano yz. En este plano, $\phi = \pi/2$ (Figura 6.5), y $\text{sen}\,\phi = 1$. La Tabla 6.2 nos da para este orbital en el plano yz

$$|\psi_{2p_y}| = k^{5/2}\pi^{\ 1/2} r e^{\ kr} |\text{sen}\,\theta| \tag{6.123}$$

donde $k = Z/2a$. Para determinar la sección transversal del orbital, usamos coordenadas polares planas para dibujar la función (6.123) para un valor fijo de ψ; r es la distancia desde el origen, y θ el ángulo con respecto al eje z. En la Figura 6.12 se muestra el resultado obtenido para un contorno típico. Puesto que $ye^{\ kr} = y\exp[-k(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}]$, vemos que ψ_{2p_y} es una función de y y de $(x^2 + z^2)$. Así pues, ψ_{2p_y} es constante en un círculo centrado en el eje y y paralelo al plano xz. Una superficie de contornos tridimensional puede, pues, generarse rotando la sección transversal representada en la Figura 6.12 alrededor del eje y, lo que da un par de elipsoides distorsionados,

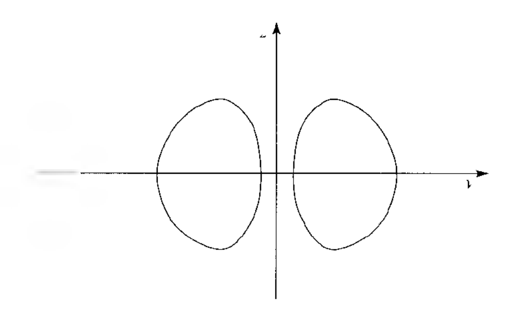


FIGURA 6.12 Contorno de un orbital $2p_y$.

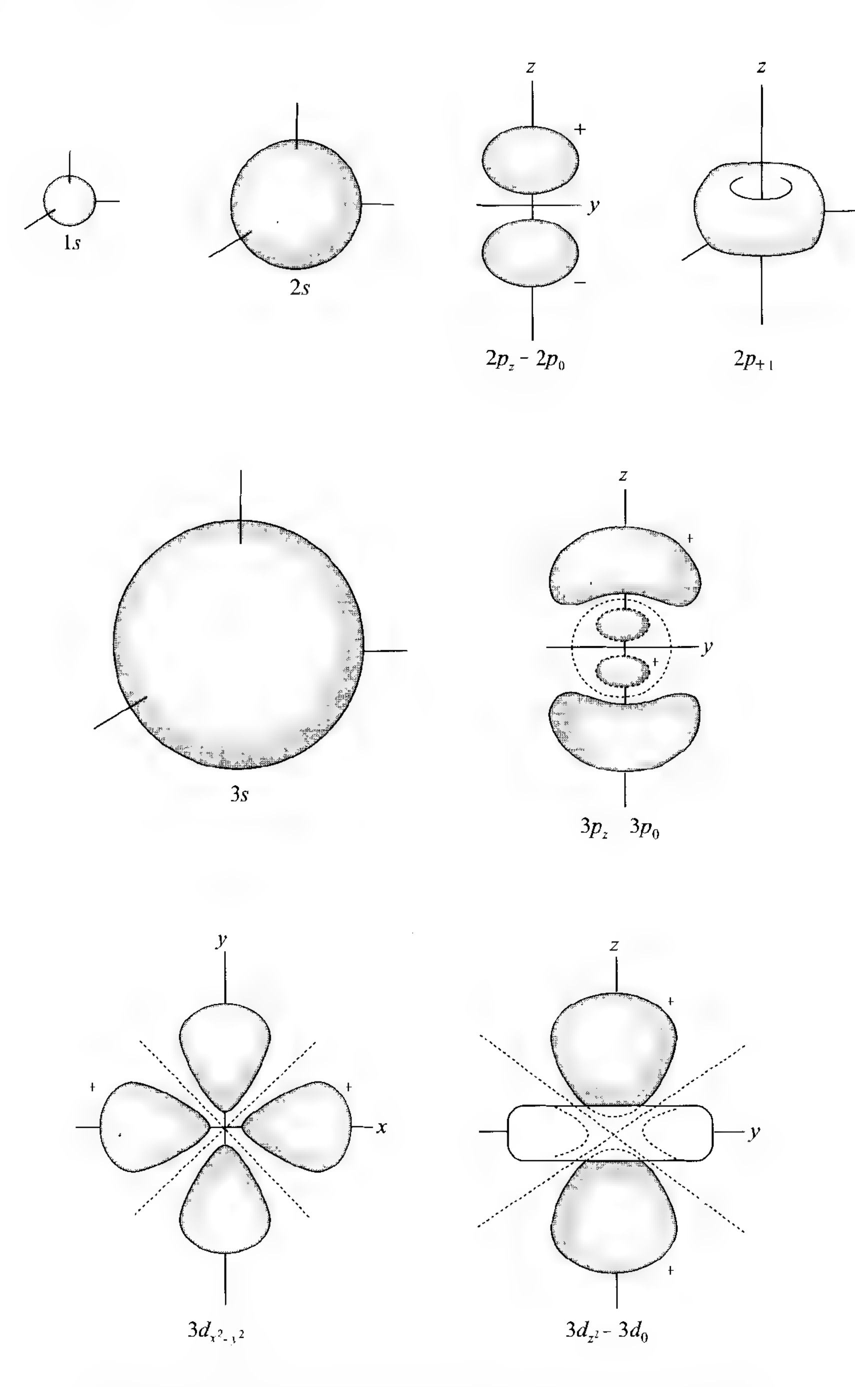


FIGURA 6.13 Formas de algunos orbitales del átomo de hidrógeno.

en lugar de dos esferas tangentes.

Consideremos ahora la forma de los orbitales complejos $\psi_{2p_{\pm1}}$. Tenemos

$$\psi_{2p_{\pm1}} = k^{5/2}\pi^{-1/2}re^{-kr}\operatorname{sen}\theta\, e^{\pm i\phi}$$
$$|\psi_{2p_{\pm1}}| = k^{5/2}\pi^{-1/2}e^{-kr}r\,|\operatorname{sen}\theta| \qquad (6.124)$$

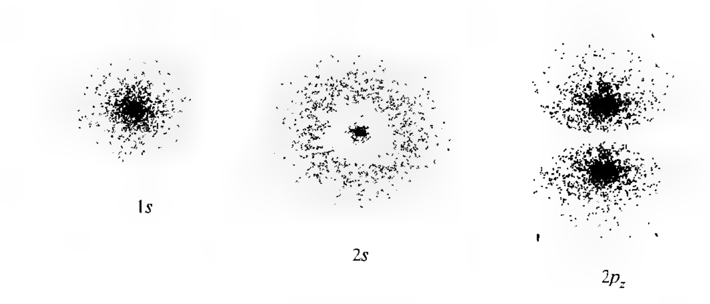


FIGURA 6.14 Densidades de probabilidad para algunos estados del átomo de hidrógeno. [Para gráficas precisas, *véase*, D.T. Cromer, *J. Chem. Educ.*, **45**, 626 (1968).]

y los dos orbitales tienen, pues, la misma forma. Puesto que los términos de la derecha en las Ecuaciones (6.124) y (6.123) son idénticos, concluimos que la Figura 6.12 da también la sección transversal de los orbitales $2p_{\pm 1}$ en el plano yz. Como [Ecuación (5.51)]

$$e^{-kr} r |\text{sen}\, \theta| = \exp\left[-k\,(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}\right](x^2 + y^2)^{1/2}$$

vemos que $|\psi_{2p_{\pm 1}}|$ es función de z y de $(x^2 + y^2)$, de manera que obtenemos la forma tridimensional del orbital rotando la Figura 6.12 alrededor del eje z. Esto da una superficie en forma de rosco.

En la Figura 6.13 se muestran algunas superficies de orbitales hidrogenoides. El orbital $2s$ tiene un nodo esférico que no es visible. El orbital $3s$ tiene dos nodos esféricos. El orbital $3p_z$ tiene un nodo esférico (indicado mediante una línea de trazos) y un plano nodal (el plano xy). El orbital $3d_{z^2}$ tiene dos conos nodales. El orbital $3d_{x^2-y^2}$ tiene dos planos nodales. Nótese que la perspectiva con la que se observan los distintos orbitales en esta figura no es la misma. Se indican los signos relativos de las funciones de onda. Los otros tres orbitales reales $3d$ de la Tabla 6.2 tienen la misma forma que el orbital $3d_{x^2-y^2}$, pero diferentes orientaciones. El orbital $3d_{xy}$ tiene dos lóbulos que caen entre los ejes x e y, que se obtienen rotando el orbital $3d_{x^2-y^2}$ 45° alrededor del eje z. Los orbitales $3d_{yz}$ y $3d_{xz}$ tienen los lóbulos entre los ejes y y z y entre los ejes x y z, respectivamente.

En la Figura 6.14 se representa la densidad de probabilidad para varios orbitales en el plano yz. El número de puntos en una región dada es proporcional al valor de $|\psi|^2$ en esa región. La rotación de estos diagramas alrededor del eje vertical (z) da la densidad de probabilidad tridimensional. El orbital $2s$ tiene un factor angular constante, y no tiene, por tanto, nodos angulares. Para este orbital tenemos, además, que $n - l - 1 = 0$, lo que indica que hay un nodo radial. La esfera sobre la que $\psi_{2s} = 0$ se ve claramente en la Figura 6.14.

La interpretación original de Schrödinger de $|\psi|^2$, era que el electrón estaba "diseminado" en una nube de carga. Si consideramos un electrón que pasa de un medio a otro, encontramos que $|\psi|^2$ es diferente de cero en ambos medios. De acuerdo con la interpretación de la nube de carga, esto significaría que parte del electrón se refleja y parte se transmite. Sin embargo, experimentalmente nunca se detecta una fracción de electrón; los electrones se comportan como entidades indivisibles. Esta dificultad se elimina mediante la interpretación de Bohr, de acuerdo con la cual los valores de $|\psi|^2$ en los dos medios dan las ***probabilidades*** de reflexión y transmisión. Las formas de los orbitales que hemos dibujado dan las regiones del espacio en las cuales la probabilidad de encontrar al electrón es del 95 %.

6.8 EL EFECTO ZEEMAN

En 1896, Zeeman observó que la aplicación de un campo magnético externo provocaba un desdo-

blamiento de las líneas espectrales. Tratamos ahora el *efecto Zeeman* en el átomo de hidrógeno, y para ello comenzamos revisando el magnetismo.

Los campos magnéticos son producidos por cargas eléctricas en movimiento. Una carga Q con velocidad $\mathbf{v}$ origina un campo magnético $\mathbf{B}$ en un punto P del espacio, tal que

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Q\mathbf{v} \times \mathbf{r}}{r^3} \tag{6.125}$$

donde $\mathbf{r}$ es el vector que une Q con P, y μ_0 (la *permeabilidad del vacío*) se define como $4\pi \times 10^{-7}$ $\text{N C}^{-2}\,\text{s}^2$. [La Ecuación (6.125) es válida solamente para una carga no acelerada que se mueve con una velocidad mucho menor que la de la luz.] El vector $\mathbf{B}$ se denomina **inducción magnética**, o **densidad de flujo magnético**. (Se creyó en principio que el vector $\mathbf{H}$ era el vector de campo magnético fundamental, de forma que $\mathbf{H}$ recibió el nombre de *intensidad de campo magnético*. Ahora se sabe que $\mathbf{B}$ es el vector magnético fundamental.) La Ecuación (6.125) está escrita en unidades SI, con Q en culombios y $\mathbf{B}$ en teslas (T), donde $1\,\text{T} = 1\,\text{N C}^{-1}\,\text{m}^{-1}\,\text{s}$. En esta sección, sólo se utilizarán unidades SI.

Dos cargas eléctricas $+Q$ y $-Q$ separadas por una pequeña distancia b, constituyen un dipolo eléctrico. El ***momento dipolar eléctrico*** se define como el vector de módulo Qb que va desde $-Q$ hasta $+Q$. Para una pequeña espira de corriente eléctrica, el campo magnético generado por las cargas en movimiento de la corriente viene dado por la misma expresión matemática que la del campo eléctrico debido a un dipolo eléctrico, salvo que el momento dipolar eléctrico se cambia por el ***momento dipolar magnético*** $\mathbf{m}$; $\mathbf{m}$ es un vector cuyo módulo es IA, donde I es la intensidad de corriente que fluye en una espira de área A, y cuya dirección es perpendicular al plano de la espira de corriente.

Consideremos el momento (dipolar) magnético asociado a una carga Q que se mueve en una circunferencia de radio r con velocidad v. La intensidad de corriente es el flujo de carga por unidad de tiempo. La longitud de la circunferencia es $2\pi r$, y el tiempo invertido en dar una vuelta es $2\pi r/v$. Por tanto, $I = Qv/2\pi r$. El módulo de $\mathbf{m}$ es

$$|\mathbf{m}| = IA = (Qv/2\pi r)\pi r^2 = Qvr/2 = Qrp/2m \tag{6.126}$$

donde m es la masa de la partícula cargada, y p su momento lineal. Como el vector radial $\mathbf{r}$ es perpendicular a $\mathbf{p}$, tenemos

$$\mathbf{m}_L = \frac{Q\mathbf{r} \times \mathbf{p}}{2m} = \frac{Q}{2m}\mathbf{L} \tag{6.127}$$

donde se ha utilizado la definición del momento angular orbital $\mathbf{L}$, y el subíndice de $\mathbf{m}$ indica que proviene del movimiento orbital de la partícula. Aunque hemos deducido la Ecuación (6.127) para el caso especial del movimiento circular, su validez es general. Para un electrón, tenemos que $Q = -e$, y el momento magnético debido a su movimiento orbital es

$$\mathbf{m}_L = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L} \tag{6.128}$$

El módulo de $\mathbf{L}$ viene dado por la Ecuación (5.95), y el módulo del momento magnético orbital de un electrón con número cuántico del momento angular orbital l es

$$|\mathbf{m}_L| = \frac{e\hbar}{2m_e}[l(l+1)]^{1/2} = \beta_e[l(l+1)]^{1/2} \tag{6.129}$$

La constante $e\hbar/2m_e$ se denomina *magnetón de Bohr* β_e:

$$\beta_e = e\hbar/2m_e = 9.274 \times 10^{-24}\,\text{J/T} \tag{6.130}$$

Consideremos ahora la aplicación de una campo magnético externo al átomo de hidrógeno. La energía de interacción entre un dipolo magnético **m** y un campo magnético externo **B** es [*Halliday y Resnick,* Ecuación (33-12)]

$$E_B = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} \tag{6.131}$$

Usando la Ecuación (6.128), tenemos

$$E_B = \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \tag{6.132}$$

Tomamos el eje z como la dirección del campo aplicado: $\mathbf{B} = B\mathbf{k}$, donde $\mathbf{k}$ es el vector unidad en la dirección z. Tenemos

$$E_B = \frac{e}{2m_e} B\left(L_x\mathbf{i} + L_y\mathbf{j} + L_z\mathbf{k}\right) \cdot \mathbf{k} = \frac{e}{2m_e} BL_z = \frac{\beta_e}{\hbar} BL_z$$

donde L_z es la componente z del momento angular orbital. Cambiamos ahora L_z por el operador $\hat{L}_z$ para obtener el término adicional del Hamiltoniano debido al campo magnético externo.

$$\hat{H}_B = \beta_e B \hbar^{-1} \hat{L}_z \tag{6.133}$$

La ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno en un campo magnético es

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)\psi = E\psi \tag{6.134}$$

donde $\hat{H}$ es el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en ausencia del campo externo. Podemos comprobar fácilmente que las soluciones de la Ecuación (6.134) son las funciones de onda hidrogenoides complejas (6.61):

$$(\hat{H} + \hat{H}_B)R(r)Y_l^m(\theta, \phi) = \hat{H}RY_l^m + \beta_e \hbar^{-1} B\hat{L}_z RY_l^m = \left(-\frac{Z^2}{n^2}\frac{e'^2}{2a} + \beta_e Bm\right) RY_l^m \tag{6.135}$$

donde se han usado las Ecuaciones (6.94) y (5.109). Así pues, hay un término adicional en la energía, $\beta_e Bm$, y el campo magnético externo rompe la degeneración asociada al número cuántico m. Por razones obvias, m recibe frecuentemente el nombre de *número cuántico magnético.* En realidad, los desplazamientos observados experimentalmente en la energía cuando se aplica el campo magnético, no se corresponden exactamente con las predicciones de la Ecuación (6.135), debido a la existencia del momento magnético de espín del electrón (Capítulo 10 y Sección 11.7).

En el Capítulo 5 hemos encontrado que, en mecánica cuántica, el vector momento angular **L** está sobre la superficie de un cono. Un tratamiento mecano*clásico* (*Halliday y Resnick*; Secciones 13-2 y 37-7) del movimiento de **L** en un campo magnético aplicado, muestra que el campo ejerce un torque sobre el vector $\mathbf{m}_L$, que hace que **L** gire alrededor de la dirección de **B** con una frecuencia constante, dada por $|\mathbf{m}_L|B/2\pi|\mathbf{L}|$, formando un ángulo fijo con **B**. Este movimiento giroscópico recibe el nombre de *precesión.* En mecánica cuántica no es posible especificar **L** de forma completa, pero se obtiene, sin embargo, que $\langle \mathbf{L} \rangle$ realiza un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo (*Dicke y Wittke*, Sección 12-3).

6.9 RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER RADIAL

Para un problema de fuerzas centrales de una partícula, la función de onda viene dada según la Ecuación (6.16) por $\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, y el factor radial se obtiene resolviendo la ecuación radial (6.17). El método de Numerov expuesto en la Sección 4.4, se aplica a ecuaciones diferenciales de la forma $\psi'' = G(x)\psi(x)$ [Ecuación (4.70)], de modo que hemos de eliminar la primera derivada

R' de la Ecuación (6.17) para usar dicho método en nuestro caso. Definimos la función $F(r)$ como $F(r) \equiv rR(r)$, de modo que

$$R(r) = r^{-1}F(r) \tag{6.136}$$

Tenemos entonces que $R' = -r^{-2}F + r^{-1}F'$, y $R'' = 2r^{-3}F - 2r^{-2}F' + r^{-1}F''$. Sustituyendo estas expresiones en la ecuación radial (6.17), ésta se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2m}F''(r) + \left[V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]F(r) = EF(r) \tag{6.137}$$

$$F''(r) = G(r)F(r) \qquad \text{donde} \quad G(r) \equiv \frac{m}{\hbar^2}(2V - 2E) + \frac{l(l+1)}{r^2} \tag{6.138}$$

que tiene la forma requerida por el método de Numerov. Para resolver la Ecuación (6.137) numéricamente, hemos de tratar por separado cada valor de l. La Ecuación (6.137) se parece a la ecuación de Schrödinger unidimensional $-(\hbar^2/2m)\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$, con la diferencia de que r (que varía entre 0 e ∞) se sustituye por x (que varía entre $-\infty$ e ∞), $F(r) \equiv rR(r)$ reemplaza a ψ, y $V(r) + l(l+1)\hbar^2/2mr^2$ hace el papel de $V(x)$. Para cada valor de l, cabe esperar que la solución de energía más baja tenga 0 nodos interiores (es decir, nodos para los que $0 < r < \infty$), la solución siguiente tenga 1 nodo interior, y así sucesivamente.

Recordemos que, de acuerdo con la discusión que sigue a la Ecuación (6.81), si $R(r)$ se comporta como $1/r^b$ cerca del origen, entonces, si $b > 1$, $R(r)$ no es cuadráticamente integrable. Tampoco está permitido el valor $b = 1$, como se ha señalado, después de la Ecuación (6.82). Por tanto, la función $F(r) \equiv rR(r)$ debe valer cero en $r = 0$.

Para $l \neq 0$, $G(r)$ vale infinito en $r = 0$, según la Ecuación (6.138), y esto molesta a la mayoría de los computadores. Para evitar este problema, comenzamos a buscar la solución en un valor extremadamente pequeño de r (por ejemplo, 10^{-15} para la cantidad adimensional r_r), y aproximamos $F(r)$ como cero en dicho punto.

Como ejemplo, usaremos el método de Numerov para obtener las energía enlazantes del átomo de hidrógeno más bajas. En este caso $V = -e'^2/r$, y la ecuación radial (6.62) contiene las constantes e', μ y $\hbar$, donde $e' \equiv e/(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$ tiene unidades SI de m N$^{1/2}$ (*véase* la Tabla A.1 del Apéndice), y, por tanto, tiene las dimensiones $[e'] = \mathrm{L}^{3/2}\mathrm{M}^{1/2}\mathrm{T}^{-1}$. Siguiendo el procedimiento utilizado para llegar a la Ecuación (4.83), encontramos que la energía reducida del átomo de hidrógeno y la coordenada radial reducida vienen dadas por (Problema 6.40)

$$E_r = E/\mu e'^4\hbar^{-2}, \qquad r_r = r/B = r/\hbar^2\mu^{-1}e'^{-2} \tag{6.139}$$

La utilización ahora de las Ecuaciones (6.139), (4.85) y (4.86) reemplazando ψ por F y tomando $B = \hbar^2\mu^{-1}e'^{-2}$, transforma la Ecuación (6.137) para el átomo de hidrógeno en (Problema 6.40)

$$F_r'' = G_rF_r \qquad \text{donde} \quad G_r = l(l+1)/r_r^2 - 2/r_r - 2E_r \tag{6.140}$$

y $F_r = F/B^{-1/2}$.

Las energías enlazantes del átomo de hidrógeno son todas menores que cero. Supongamos que queremos determinar los valores propios enlazantes con $E_r \leq -0.04$. Igualando esta energía a V, obtenemos (Problema 6.40) $-0.04 = -1/r$, de modo que la región clásicamente permitida para esta energía se extiende desde $r_r = 0$ hasta $r_r = 25$. Yendo dos unidades más allá dentro de la región clásicamente prohibida, tomamos $r_{r,\max} = 27$, y exigimos que $F_r(27) = 0$. Tomaremos $s_r = 0.1$, lo que nos da 270 puntos entre 0 y 27 (más exactamente, entre 10^{-15} y $27 + 10^{-15}$).

La función G_r en la Ecuación (6.140) contiene el parámetro l, así hay que modificar el programa de la Tabla 4.1 para que lea el valor de dicho parámetro. Si se utiliza la hoja de cálculo, hay que introducir el valor de l en alguna celda, y referirse a ella cuando se teclee la fórmula de la celda

B7 (Figura 4.8) que define G_r. La columna A debe comenzar, además, en $r_r = 1 \times 10^{-15}$. La columna C contendrá los valores de F_r en lugar de los de ψ_r. El valor de F_r en $r_r = 1 \times 10^{-15}$ diferirá despreciablemente de cero, pero se ajustará a dicho valor en ese punto.

Con estos datos iniciales, obtenemos (Problema 6.41a) que los tres valores propios más bajos del átomo de hidrógeno para $l = 0$ son $E_r = -0.4970$, -0.1246 y -0.05499, y los dos valores propios más bajos para $l = 1$ son -0.1250 y -0.05526. Los valores correctos [Ecuación (6.94)] son -0.5000, -0.1250 y -0.05555. Esta mediocre precisión puede atribuirse fundamentalmente a la rápida variación de $G(r)$ en las cercanías de $r = 0$. Si se toma para s_r el valor 0.025 en lugar de 0.1 (lo que da un total de 1080 puntos) entonces los valores propios para $l = 0$ mejoran hasta -0.4998, -0.12497 y -0.05510. *Véase* también el Problema 6.41b.

6.10 RESUMEN

Para un sistema de una partícula con una energía potencial dependiente solamente de r [$V = V(r)$; es decir, un problema de fuerzas centrales], las funciones de onda estacionarias tienen la forma $\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$, donde $R(r)$ satisface la ecuación radial (6.17), y Y_l^m son los armónicos esféricos.

Para un sistema de dos partículas no interaccionantes 1 y 2, el operador Hamiltoniano viene dado por $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, y las funciones de onda estacionarias y las energías satisfacen las expresiones $\psi = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)$ y $E = E_1 + E_2$, donde $\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1$, y $\hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2$, denotando q_1 y q_2 las coordenadas de las partículas 1 y 2, respectivamente.

Para un sistema de dos partículas no interaccionantes 1 y 2 con Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{V}$, donde $\hat{V}$ depende solamente de las coordenadas relativas x, y, z de las partículas, la energía es la suma de las energías de dos partículas hipotéticas: $E = E_M + E_\mu$. Una de estas partículas tiene una masa $M \equiv m_1 + m_2$, sus coordenadas son las del centro de masas, y su energía E_M es la de una partícula libre. La otra partícula tiene una masa $\mu \equiv m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, sus coordenadas son las coordenadas relativas x, y, z, y su energía E_μ se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger para el movimiento interno: $[(-\hbar^2/2\mu)\nabla^2 + V]\psi(x, y, z) = E_\mu\psi(x, y, z)$.

El rotor rígido de dos partículas está formado por dos partículas de masas m_1 y m_2, separadas por una distancia fija d. Su energía es la suma de la energía de traslación E_M y la energía de rotación E_μ. Las funciones de onda rotacionales estacionarias son $\psi = Y_J^m(\theta, \phi)$, donde los ángulos θ y ϕ dan la orientación de los ejes del rotor con respecto al origen situado en el centro de masas del mismo, y los números cuánticos son $J = 0, 1, 2, \ldots$, y $m = -J, -J+1, \ldots, J-1, J$. Los niveles de energía rotacionales son $E_\mu = J(J+1)\hbar^2/2I$, donde $I = \mu d^2$, con $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$. La regla de selección para las transiciones espectroscópicas es $\Delta J = \pm 1$.

El átomo hidrogenoide tiene $V = -Ze'^2/r$. Una vez separada la energía traslacional, el movimiento interno es un problema de fuerzas centrales, y $\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. Los estados del continuo tienen $E \geq 0$, y corresponden al átomo ionizado. Las energías permitidas de los estados enlazantes vienen dadas por la expresión $E = -(Z^2/n^2)(e'^2/2a)$, donde $a \equiv \hbar^2/\mu e'^2$, y las funciones de onda radiales por la Ecuación (6.101). Los números cuánticos enlazantes son $n = 1, 2, 3, \ldots$, $l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$, y $m = -l, -l+1, \ldots, l-1, l$.

Una función de onda espacial de un electrón se denomina orbital. La forma de un orbital queda definida por una superficie de contorno de valores de $|\psi|$ constante, que encierra una cantidad de probabilidad especificada.

El método de Numerov puede utilizarse para resolver numéricamente la ecuación de Schrödinger radial para un sistema de una partícula con energía potencial esféricamente simétrica.

PROBLEMAS

6.1 Si las tres constantes de fuerza del problema 4.18 tienen el mismo valor, tenemos un oscilador

armónico isótropo tridimensional. (a) Explique por qué las funciones de onda en este caso pueden escribirse de la forma $\psi = f(r)G(\theta, \phi)$. (b) ¿Cuál es la función G? (c) Escriba la ecuación diferencial que satisface $f(r)$. (d) Utilice los resultados del Problema 4.18 para demostrar que la función de onda del estado fundamental tiene efectivamente la forma $f(r)G(\theta, \phi)$, y compruebe que la función $f(r)$ del estado fundamental satisface la ecuación diferencial obtenida en (c).

6.2 La partícula en la caja de potencial esférica tiene $V = 0$ para $r \leq b$, y $V = \infty$ para $r > b$. Para este sistema: (a) Explique por qué $\psi = R(r)f(\theta, \phi)$, donde $R(r)$ satisface la Ecuación (6.17). ¿Cuál es la función $f(\theta, \phi)$? (b) Obtenga la solución $R(r)$ de la Ecuación (6.17) para los estados con $l = 0$. *Pistas:* La sustitución $R(r) = g(r)/r$ reduce la Ecuación (6.17) a una ecuación fácilmente resoluble. Utilice la condición límite de que ψ es finita en $r = 0$ [*véase* la discusión que sigue a la Ecuación (6.82)], y una segunda condición límite. Demuestre que $\psi = N(\text{sen}\, kr)/r$ para los estados con $l = 0$, donde $k \equiv (2mE/\hbar^2)^{1/2}$, y $E = n^2h^2/8mb^2$ con $n = 1, 2, 3, \ldots$. (Para $l \neq 0$, la fórmula de los niveles de energía es más complicada.)

6.3 Compruebe la Ecuación (6.6) para la laplaciana en coordenadas polares esféricas.

6.4 Para un sistema de dos partículas no interaccionantes de masas 9.0×10^{-26} g y 5.0×10^{-26} g, que están en una caja unidimensional de longitud 1.00×10^{-8} cm, calcule las energías de los seis estados estacionarios más bajos.

6.5 La frecuencia de absorción en microondas más baja observada experimentalmente para la molécula de ${}^{12}C^{16}O$ es 115271 MHz. (a) Calcule la distancia de enlace de esta molécula. (b) Prediga las siguientes dos frecuencias de absorción más bajas en microondas para la misma molécula. (c) Prediga las dos frecuencias de absorción más bajas en microondas para la molécula de ${}^{13}C^{16}O$. (d) Para la molécula de ${}^{12}C^{16}O$ a 25°C, calcule el cociente entre las poblaciones de los estados rotacionales $J = 1$ y $J = 0$. Calcule también dicho cociente para los estados $J = 2$ y $J = 0$. No olvide la degeneración.

6.6 La transición rotacional desde el estado $J = 2$ al estado $J = 3$ para cierta molécula diatómica tiene lugar a 126.4 GHz, donde 1 GHz$\equiv 10^9$ Hz. Obtenga la frecuencia de absorción para la transición desde $J = 5$ hasta $J = 6$ en esta molécula.

6.7 Compruebe la Ecuación (6.51) para el momento de inercia I de un rotor de dos partículas. Comience multiplicando y dividiendo el miembro a la derecha de la Ecuación (6.50) por $m_1m_2/(m_1 + m_2)$, y utilice a continuación la Ecuación (6.49).

6.8 Calcule el cociente entre las fuerzas gravitacional y eléctrica con las que interacionan un protón y un electrón. ¿Está justificado despreciar la fuerza gravitacional?

6.9 Para la partícula en una caja de paredes infinitamente altas y para el oscilador armónico, no hay funciones propias del continuo, mientras que para el átomo de hidrógeno sí las hay. Explique este hecho en términos de la naturaleza de la función de energía potencial de cada problema.

6.10 (a) Explique por qué el grado de degeneración de un nivel de energía del átomo de hidrógeno viene dado por $\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)$. (b) Separe este sumatorio en dos. Evalúe el primer sumatorio teniendo en cuenta el hecho de que $\sum_{j=1}^{k} j = \frac{1}{2}k(k+1)$. Demuestre que el grado de degeneración de los niveles del átomo de hodrógeno es n^2 (omitiendo el espín). (c) Demuestre la relación $\sum_{j=1}^{k} j = \frac{1}{2}k(k+1)$ sumado los terminos correspondientes entre sí de las series $1, 2, 3, \ldots, k$, y $k, k-1, k-2, \ldots, 1$.

6.11 (a) Calcule la longitud de onda y la frecuencia de las líneas espectrales que se originan en una transición desde $n = 6$ hasta $n = 3$ en el átomo de hidrógeno. (b) Repita los cálculos para el ión He^+. Desprecie el cambio de la masa reducida al pasar de H a He^+.

6.12 Asigne cada una de las siguientes longitudes de onda observadas en el vacío a una transición entre dos niveles del átomo de hidrógeno:

6564.7 Å, 4862.7 Å, 4341.7 Å, 4102.9 Å (Serie de Balmer)

Prediga las longitudes de onda de las dos líneas siguientes de esta serie y la longitud de onda del límite de la serie. (Balmer fué un matemático suizo que dio, en 1885, con una fórmula empírica que ajustaba las líneas del espectro del átomo de hidrógeno.)

6.13 Cada línea del espectro del átomo de hidrógeno en el Problema 6.12 presenta una línea satélites cercana muy débil. Dos de dichas líneas satélites aparecen a las longitudes de onda en el vacío de 6562.9 Å y 4861.4 Å. (a) Explique su origen. (La persona que dio respuesta por primera vez a esta pregunta ganó el Premio Nobel.) (b) Calcule las longitudes de onda de las otras dos líneas satélite.

6.14 Calcule la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno usando unidades gaussianas en la Ecuación (6.94). Pase el resultado a electrón-voltios.

6.15 El positrón tiene una carga $+e$, y una masa igual a la del electrón. Calcule en electrón-voltios la energía del estado fundamental del positronio, que es un "átomo" formado por un positrón y un electrón.

6.16 Si ignorásemos la repulsión electrónica en el átomo de helio, ¿cuál sería la energía de su estado fundamental y la correspondiente función de onda? (*Véase* Sección 6.2.) Calcule el porcentaje de error de la energía teniendo en cuenta que la energía experimental del estado fundamental del helio es -79.0 eV.

6.17 Demuestre que, para el estado fundamental del átomo hidrogenoide, $\langle r \rangle = 3a/2Z$.

6.18 Obtenga $\langle r \rangle$ para el estado $2p_0$ del átomo hidrogenoide.

6.19 Obtenga $\langle r^2 \rangle$ para el estado $2p_1$ del átomo hidrogenoide.

6.20 Para un átomo hidrogenoide en un estado estacionario con números cuánticos n, l y m, demuestre que $\langle r \rangle = \int_0^\infty r^3 |R_{nl}|^2 dr$.

6.21 Deduzca las funciones radiales hidrogenoides para los estados $2s$ y $2p$.

6.22 ¿Cuál es el valor del número cuántico del momento angular l para un orbital t?

6.23 Obtenga el valor más probable de r para el estado fundamental del átomo hidrogenoide.

6.24 ¿Dónde es máxima la densidad de probabilidad para el estado fundamental del átomo de hidrógeno?

6.25 Determine la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia del núcleo superior a $2a$ para el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

6.26 Determine la probabilidad de encontrar al electrón en la región clásicamente prohibida para el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

6.27 ¿Para qué estados del átomo de hidrógeno es ψ diferente de cero en el núcleo?

6.28 Una función de onda estacionaria es una función propia del operador Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Los estudiantes creen algunas veces, incorrectamente, que ψ es una función propia de $\hat{T}$ y de $\hat{V}$. Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, compruebe directamente que ψ no es función propia ni de $\hat{T}$ ni de $\hat{V}$, pero que lo es de $(\hat{T} + \hat{V})$. ¿Puede indicar el lector algún problema que ya hayamos resuelto, en el que ψ sea función propia de $\hat{T}$ y de $\hat{V}$?

6.29 Demuestre que $\langle T \rangle + \langle V \rangle = E$ para un estado estacionario.

6.30 Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno: (a) determine $\langle V \rangle$; (b) utilice el resultado obtenido en (a) y el del Problema 6.29 para determinar $\langle T \rangle$; obtenga entonces $\langle T \rangle / \langle V \rangle$; (c) Utilice $\langle T \rangle$ para calcular la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ del electrón; calcule también $\langle v^2 \rangle^{1/2}/c$, donde c es la velocidad de luz.

6.31 (a) Exprese las funciones $3d$ reales de la Tabla 6.2 como combinaciones lineales de las funciones complejas $3d_2$, $3d_1, \ldots, 3d_{-2}$. (b) Utilice una identidad trigonométrica para demostrar que la función $3d_{x^2-y^2}$ contiene el factor $x^2 - y^2$.

6.32 Las funciones de onda hidrogenoides $2p_1$, $2p_0$ y $2p_{-1}$ pueden caracterizarse como aquellas funciones $2p$ que son funciones propias de $\hat{L}_z$. ¿Qué operadores podemos utilizar para caracterizar las funciones $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, y cuáles son los correspondientes valores propios?

6.33 Supuesto que $\hat{A}f = af$ y $\hat{A}g = bg$, donde f y g son funciones y a y b son constantes, ¿bajo qué condición(es) la combinación lineal $c_1 f + c_2 g$ es función propia del operador lineal $\hat{A}$?

6.34 Diga de cuáles de los tres operadores, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ y $\hat{H}$ para el átomo de hidrógeno, es función propia cada una de las siguientes funciones: (a) $2p_z$; (b) $2p_x$; (c) $2p_1$.

6.35 Para las funciones hidrogenoides *reales*: ¿cuál es la forma de las superficies nodales $n - l - 1$ para las que el factor radial es igual a cero? (b) Las superficies nodales para las que el factor ϕ se anula

son de la forma ϕ =constante; así pues, son planos perpendiculares al plano xy. ¿Cuántos planos de éstos hay? (Los valores de ϕ que difieren en π se consideran como pertenecientes al mismo plano.) (c) Puede demostrarse que hay $l-m$ superficies en las que el factor θ se anula. ¿Cuál es la forma de estas superficies? (d) ¿Cuántas superficies nodales tienen las funciones de onda hidrogenoides reales?

6.36 Compruebe la ortogonalidad de las funciones $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$.

6.37 Obtenga el radio de la esfera que caracteriza al orbital $1s$ del átomo de hidrógeno usando la definición del 95% de probabilidad.

6.38 Demuestre que el valor máximo de ψ_{2p_y} [Ecuación (6.123)] es $k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-1}$. Utilice la Ecuación (6.123) para dibujar el contorno de la función $2p_y$ para el que $\psi = 0.316\psi_{\text{max}}$.

6.39 Represente de forma aproximada los contornos con $|\psi|$ constante para cada uno de los siguientes estados de una partícula en una caja cuadrada bidimensional: $n_x n_y = 11; 12; 21; 22$. ¿Qué le recuerdan estos dibujos al lector?

6.40 (a) Compruebe las Ecuaciones (6.139) para las magnitudes adimensionales E_r y r_r del átomo de hidrógeno. (b) Compruebe la Ecuación (6.140) para F_r. (c) Compruebe que $V_r = -1/r_r$ para el átomo de hidrógeno.

Para los Problemas 6.41 a 6.44 utilice una versión modificada del programa de la Tabla 4.1, una hoja de cálculo o el Mathcad.

6.41 (a) Compruebe las energías del átomo de hidrógeno calculadas mediante el método de Numerov para $l = 0$ y $l = 1$ en la Sección 6.9, usando 270 y 1080 puntos, con r_r yendo desde 10^{-15} hasta 27. (b) Usando 1080 puntos con r_r yendo hasta 27, el valor E_r de Numerov para $n = 3$ y $l = 0$ de -0.05510 es todavía apreciablemente erróneo. Utilice el método de Numerov para mejorar esta energía significativamente sin disminuir s_r.

6.42 Utilice el método de Numerov para calcular los cuatro valores propios de la energía más bajos con $l = 0$, y los cuatro más bajos con $l = 1$, del oscilador armónico isótropo tridimensional, para el cual $V = \frac{1}{2}kr^2$. Compárelos con los resultados exactos (Problema 4.18).

6.43 Utilice el método de Numerov para calcular y dibujar la función radial reducida $R_r(r_r)$ para el estado más bajo del átomo de hidrógeno con $l = 0$. Explique por qué el valor de R_r en $r_r = 10^{-15}$, calculado usando $R_r = F_r/r_r$ –la ecuación correspondiente a (6.136)–, es incorrecto para este estado.

6.44 Utilice el método de Numerov para determinar los tres valores propios de la energía más bajos con $l = 0$, y los tres más bajos con $l = 1$, para la partícula en una caja esférica (Problema 6.2). Compare los resultados obtenidos para $l = 0$ con los valores exactos del Problema 6.2.

6.45 Dé la expresión del diferencial de volumen $d\tau$ y los límites de integración de cada variable para cada uno de los siguientes sistemas. (a) La partícula en una caja unidimensional de longitud l. (b) El oscilador armónico unidimensional. (c) Un sistema tridimensional de una partícula en el que se utilizan coordenadas cartesianas. (d) El átomo de hidrógeno, usando coordenadas polares esféricas.

6.46 Calcule el cociente entre las poblaciones de los niveles de energía con $n = 2$ y $n = 1$ para un gas de átomos de hidrógeno a (a) 25°C; (b) 1000 K; (c) 10000 K.

6.47 Mencione un sistema mecanocuántico para el cual el espaciado entre niveles de energía enlazantes adyacentes (a) permanezca constante, (b) aumente y (c) disminuya, cuando E aumenta.

6.48 (a) Mencione dos sistemas mecanocuánticos que tengan un número infinito de niveles de energía enlazantes. (b) Mencione un sistema mecanocuántico que tenga un número finito de niveles de energía enlazantes. (c) Mencione un sistema mecanocuántico que no tenga energía en el punto cero.

6.49 ¿Verdadero o falso? (a) El valor cero nunca está permitido como valor propio. (b) La función $f = 0$ nunca está permitida como función propia. (c) El símbolo e denota la carga de un electrón. (d) En la Ecuación $\langle B\rangle = \int \psi^* \hat{B}\psi d\tau$, donde $d\tau = r^2 \text{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$, el operador $\hat{B}$ actúa sólo sobre ψ, y no sobre $r^2\text{sen}\,\theta$.

CAPÍTULO 7

Teoremas de la mecánica cuántica

7.1 INTRODUCCIÓN

La ecuación de Schrödinger para un átomo monoelectrónico (Capítulo 6) tiene solución exacta. Sin embargo, a causa de los términos de repulsión interelectrónica del Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos y para moléculas no es separable en ningún sistema de coordenadas, y no puede resolverse de forma exacta. Así pues, debemos usar métodos aproximados. Los dos métodos aproximados más importantes, el método de variaciones7. y la teoría de perturbaciones, se expondrán en los Capítulos 8 y 9. Para deducir estos métodos debemos desarrollar más la teoría de la mecánica cuántica, y eso es lo que haremos en este capítulo.

Antes de comenzar, vamos a introducir algunas notaciones para las integrales con las que trataremos. La integral definida extendida a todo el espacio de un operador situado entre dos funciones aparece frecuentemente, y se usan para ella diferentes abreviaturas:

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \, d\tau \equiv \langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle \equiv (f_m|\hat{A}|f_n) \equiv \langle m|\hat{A}|n\rangle \qquad \textbf{(7.1)*}$$

donde f_m y f_n son dos funciones. Si está claro de qué tipo de funciones se trata, podemos utilizar sólo los índices, como se indica en la Ecuación (7.1). La notación anterior, introducida por Dirac, se denomina ***notación bracket***. Otra notación es

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \, d\tau \equiv A_{mn} \qquad \textbf{(7.2)*}$$

En las notaciones A_{mn} y $\langle m|\hat{A}|n\rangle$ se asume que se toma la conjugada compleja de la función cuya letra aparece en primer lugar. La integral definida $\int f_m^* \hat{A} f_n d\tau$ se conoce como un ***elemento de matriz*** del operador $\hat{A}$. Las matrices son ordenaciones rectangulares de números que obedecen ciertas reglas de combinación (*véase* Sección 7.10).

Para la integral definida extendida a todo el espacio de dos funciones, escribimos

$$\int f_m^* f_n \, d\tau \equiv \langle f_m|f_n\rangle \equiv (f_m, f_n) \equiv \langle m|n\rangle \qquad \textbf{(7.3)*}$$

Puesto que $[\int f_m^* f_n d\tau]^* = \int f_n^* f_m d\tau$, tenemos la identidad

$$\langle m|n\rangle^* = \langle n|m\rangle \qquad \textbf{(7.4)*}$$

7.2 OPERADORES HERMÍTICOS

Los operadores mecanocuánticos que representan magnitudes físicas son lineales (Sección 3.1). Hay otro requerimiento que deben satisfacer estos operadores, y que vamos a discutir a continuación.

Definición de operadores hermíticos. Sea $\hat{A}$ el operador lineal que representa a la propiedad física A. El valor medio de A es [Ecuación (3.88)]

$$\langle A\rangle = \int \Psi^* \hat{A}\Psi \, d\tau \tag{7.5}$$

donde Ψ es la función de estado del sistema. Puesto que el valor medio de una magnitud física debe ser un número real, exigimos que

$$\langle A\rangle = \langle A\rangle^*$$

$$\int \Psi^* \hat{A}\Psi \, d\tau = \int \Psi(\hat{A}\Psi)^* \, d\tau \tag{7.6}$$

La Ecuación (7.6) debe ser válida para cualquier función Ψ que represente un estado posible del sistema; es decir, debe ser válida para todas las funciones Ψ que se comporten bien. Un operador lineal que satisface la Ecuación (7.6) para todas las funciones que se comportan bien se denomina ***operador hermítico.***

Muchos textos definen un operador hermítico como un operador lineal que satisface

$$\int f^* \hat{A}g \, d\tau = \int g(\hat{A}f)^* \, d\tau \tag{7.7}$$

para todas las funciones f y g que se comportan bien. Nótese, concretamente, que en el primer miembro de la Ecuación (7.7), el operador $\hat{A}$ actúa sobre la función g, pero en el segundo miembro, $\hat{A}$ actúa sobre la función f. Para el caso especial en el que $f = g$, la Ecuación (7.7) se reduce a la Ecuación (7.6). La condición (7.7) parece más restrictiva que (7.6). Vamos a demostrar, sin embargo, que la Ecuación (7.7) es consecuencia de (7.6), y que las dos definiciones de operador hermítico son, por tanto, equivalentes.

Comenzamos la demostración haciendo $\Psi = f + cg$ en la Ecuación (7.6), donde c es un parámetro arbitrario; esto da

$$\int (f + cg)^* \hat{A}(f + cg) \, d\tau = \int (f + cg)[\hat{A}(f + cg)]^* \, d\tau$$

$$\int (f^* + c^*g^*)\hat{A}f \, d\tau + \int (f^* + c^*g^*)\hat{A}cg \, d\tau = \int (f + cg)(\hat{A}f)^* \, d\tau + \int (f + cg)(\hat{A}cg)^* \, d\tau$$

$$\int f^*\hat{A}f \, d\tau + c^* \int g^*\hat{A}f \, d\tau + c\int f^*\hat{A}g \, d\tau + c^*c\int g^*\hat{A}g \, d\tau$$
$$= \int f(\hat{A}f)^* \, d\tau + c\int g(\hat{A}f)^* \, d\tau + c^*\int f(\hat{A}g)^* \, d\tau + cc^*\int g(\hat{A}g)^* \, d\tau$$

De acuerdo con la Ecuación (7.6), los primeros términos a cada lado del signo igual en esta última ecuación son iguales, y los últimos términos también son iguales. Así pues,

$$c^*\int g^*\hat{A}f \, d\tau + c\int f^*\hat{A}g \, d\tau = c\int g(\hat{A}f)^* \, d\tau + c^*\int f(\hat{A}g)^* \, d\tau \tag{7.8}$$

Tomando $c = 1$ en la Ecuación (7.8), obtenemos

$$\int g^* \hat{A} f \, d\tau + \int f^* \hat{A} g \, d\tau = \int g(\hat{A} f)^* \, d\tau + \int f(\hat{A} g)^* \, d\tau \tag{7.9}$$

y haciendo $c - i$ en la misma ecuación y dividiendo por i, nos queda a su vez

$$-\int g^* \hat{A} f \, d\tau + \int f^* \hat{A} g \, d\tau - \int g(\hat{A} f)^* \, d\tau - \int f(\hat{A} g)^* \, d\tau \tag{7.10}$$

Sumando ahora las Ecuaciones (7.9) y (7.10), obtenemos la Ecuación (7.7), como queríamos demostrar.

Por tanto, *un operador hermítico $\hat{A}$ posee la propiedad*

$$\int f_m^* \hat{A} f_n \, d\tau = \int f_n (\hat{A} f_m)^* \, d\tau \tag{7.11)*$$

donde f_m y f_n son funciones arbitrarias que se comportan bien, y donde las integrales son integrales definidas que se extienden a todo el espacio. Usando las notaciones bracket y elemento de matriz, escribimos

$$\langle f_m | \hat{A} | f_n \rangle = \langle f_n | \hat{A} | f_m \rangle^* \tag{7.12)*$$

$$\langle m | \hat{A} | n \rangle = \langle n | \hat{A} | m \rangle^* \tag{7.13}$$

$$A_{mn} = (A_{nm})^* \tag{7.14)*$$

Ejemplos de operadores hermíticos. Vamos a demostrar ahora que algunos de los operadores que hemos utilizado son hermíticos. Por simplicidad, trabajamos en una sola dimensión. Para demostrar que un operador es hermítico es suficiente con probar que satisface la Ecuación (7.6) para toda función que se comporte bien. Sin embargo, lo haremos más difícil, y demostraremos que el operador satisface la Ecuación (7.11).

Consideremos en primer lugar el operador energía potencial. El término a la derecha de la Ecuación (7.11) es

$$\int_{\infty}^{\infty} f_n(x)[V(x) f_m(x)]^* \, dx \tag{7.15}$$

Puesto que la energía potencial es una función real, tenemos que $V^* = V$. Además, el orden de los factores en la Ecuación (7.15) es irrelevante. Así pues

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_n (V f_m)^* \, dx = \int_{\infty}^{\infty} f_n V^* f_m^* \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} f_m^* V f_n \, dx$$

lo que demuestra que V es hermítico.

El operador para la componente x del momento lineal es $\hat{p}_x = -i\hbar \, d/dx$ [Ecuación (3.23)]. Para este operador, el término a la izquierda de la Ecuación (7.11) es

$$-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} f_m^*(x) \frac{df_n(x)}{dx} \, dx$$

Utilizando la fórmula de integración por partes:

$$\int_a^b u(x) \frac{dv(x)}{dx} \, dx = u(x)v(x) \Big|_a^b - \int_a^b v(x) \frac{du(x)}{dx} \, dx \tag{7.16}$$

con

$$u(x) \equiv -i\hbar f_m^*(x), \quad v(x) \equiv f_n(x)$$

obtenemos

$$-i\hbar \int_{\infty}^{\infty} f_m^* \frac{df_n}{dx}\, dx = -i\hbar f_m^* f_n \Big|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{\infty}^{\infty} f_n(x) \frac{df_m^*(x)}{dx}\, dx \tag{7.17}$$

Puesto que f_m y f_n son funciones que se comportan bien, se anulan cuando $x = \pm\infty$. (Si no se anulasen en el infinito, no serían cuadráticamente integrables.) Por tanto, la Ecuación (7.17) se transforma en

$$\int_{\infty}^{\infty} f_m^* \left(-i\hbar \frac{df_n}{dx}\right) dx = \int_{\infty}^{\infty} f_n \left(-i\hbar \frac{df_m}{dx}\right)^* dx$$

que es la misma que la Ecuación (7.11). Se demuestra así que $\hat{p}_x$ es hermítico. La demostración de que el operador energía cinética es hermítico se deja al lector. Se demuestra también que la suma de dos operadores hermíticos es un operador hermítico. El operador Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ es, por tanto, hermítico.

Teoremas sobre los operadores hermíticos. Vamos a demostrar ahora algunos teoremas importantes relativos a los valores propios y las funciones propias de los operadores hermíticos. Puesto que los valores propios del operador $\hat{A}$, correspondiente a la magnitud física A, son los resultados posibles de una medida de A, estos valores propios deben ser todos números reales. Vamos a demostrar que los valores propios de un operador hermítico son números reales.

Supongamos que el operador $\hat{A}$ es hermítico. Podemos expresar esto escribiendo [Ecuación (7.11)]

$$\int f_m^* \hat{A} f_n\, d\tau = \int f_n (\hat{A} f_m)^*\, d\tau \tag{7.18}$$

para todas las funciones f_m y f_n que se comporten bien. Queremos demostrar que todos los valores propios de $\hat{A}$ son números reales, o, en forma de ecuación, que $a_i - a_i^*$, donde los valores propios a_i satisfacen la ecuación de valores propios $\hat{A} g_i = a_i g_i$, siendo g_i las funciones propias correspondientes.

Para introducir los valores propios a_i en la Ecuación (7.18) escribimos esta ecuación para el caso especial en el que $f_m = g_i$, y $f_n = g_i$:

$$\int g_i^* \hat{A} g_i\, d\tau = \int g_i (\hat{A} g_i)^*\, d\tau$$

Usando aquí la ecuación $\hat{A} g_i = a_i g_i$, obtenemos

$$a_i \int g_i^* g_i\, d\tau = \int g_i (a_i g_i)^*\, d\tau = a_i^* \int g_i g_i^*\, d\tau$$

$$(a_i - a_i^*) \int |g_i|^2\, d\tau = 0 \tag{7.19}$$

Como el integrando $|g_i|^2$ nunca es negativo, la única forma de que la integral de la Ecuación (7.19) se anule es que g_i sea igual a cero para todos los valores de las coordenadas. Sin embargo, siempre rechazamos $g_i = 0$ como una función propia por razones físicas, por lo que la integral de (7.19) no puede anularse. Se ha de cumplir por tanto que $(a_i - a_i^*) = 0$, o $a_i = a_i^*$. Hemos demostrado que:

TEOREMA 1. Los valores propios de un operador hermítico son números reales.

Para familiarizarnos con la notación bracket, repetiremos la demostración del Teorema 1 utilizando dicha notación. Comenzamos haciendo $m = i$ y $n = i$ en la Ecuación (7.13):

$$\langle i|\hat{A}|i\rangle = \langle i|\hat{A}|i\rangle^*$$

Tomando la función con índice i como una función propia de $\hat{A}$, y usando la ecuación de valores propios $\hat{A}g_i = a_i g_i$, tenemos

$$\langle i|a_i|i\rangle = \langle i|a_i|i\rangle^*$$

$$a_i\langle i|i\rangle = a_i^*\langle i|i\rangle^* = a_i^*\langle i|i\rangle$$

$$(a_i - a_i^*)\langle i|i\rangle = 0$$

$$a_i = a_i^*$$

donde se ha usado la Ecuación (7.4) con $m = n$.

En el Capítulo 2 demostramos que dos funciones propias diferentes cualesquiera, ψ_i y ψ_j, de la partícula en la caja son ortogonales; es decir, que $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0$ para $i \neq j$ [Ecuación (2.26)]. Dos funciones f_1 y f_2 dependientes del mismo conjunto de coordenadas, se dice que son ***ortogonales*** si

$$\int f_1^* f_2 \, d\tau = 0 \qquad \textbf{(7.20)*}$$

donde la integral es una integral definida que se extiende a todo el rango de valores de las coordenadas. Vamos a demostrar ahora el teorema general que establece que *las funciones propias de un operador hermítico son, o pueden escogerse de forma que sean, mutuamente ortogonales.* Suponiendo que

$$\hat{B}F = sF, \qquad \hat{B}G = tG \qquad (7.21)$$

donde F y G son dos funciones propias linealmente independientes del operador hermítico $\hat{B}$, queremos demostrar que

$$\int F^* G \, d\tau \equiv \langle F|G\rangle = 0$$

Comenzamos con la Ecuación (7.12), que expresa la naturaleza hermítica del operador $\hat{B}$:

$$\langle F|\hat{B}|G\rangle = \langle G|\hat{B}|F\rangle^*$$

Usando la Ecuación (7.21), obtenemos

$$\langle F|t|G\rangle = \langle G|s|F\rangle^*$$

$$t\langle F|G\rangle - s^*\langle G|F\rangle^*$$

Como los valores propios de los operadores hermíticos son reales (Teorema 1), tenemos que $s^* = s$. Utilizando la expresión $\langle G|F\rangle^* = \langle F|G\rangle$ [Ecuación (7.4)], nos queda

$$t\langle F|G\rangle = s\langle F|G\rangle$$

$$(t - s)\langle F|G\rangle = 0$$

y si $s \neq t$, entonces

$$\langle F|G\rangle = 0 \tag{7.22}$$

Hemos demostrado que dos funciones propias de un operador hermítico que corresponden a valores propios *diferentes* son ortogonales. La cuestión ahora es: ¿podemos tener dos funciones propias independientes que tengan el *mismo* valor propio? La respuesta es sí. En el caso de que haya *degeneración*, tenemos el mismo valor propio para más de una función propia independiente. Por tanto, sólo podemos asegurar que dos funciones propias independientes de un operador hermítico son mutuamente ortogonales si no pertenecen a un valor propio degenerado. Vamos a demostrar ahora que en el caso de que haya degeneración, podemos *construir* funciones propias que sean ortogonales entre sí. Para ello utilizaremos el teorema demostrado en la Sección 3.6, según la cual cualquier combinación lineal de funciones propias correspondientes a un valor propio degenerado es una función propia con el mismo valor propio. Supongamos que F y G son funciones propias independientes que tienen el mismo valor propio:

$$\hat{B}F = sF, \qquad \hat{B}G = sG$$

Podemos tomar combinaciones lineales de F y G para formar dos nuevas funciones propias g_1 y g_2 que sean ortogonales entre sí. Concretamente, escogemos las combinaciones

$$g_1 \equiv F, \qquad g_2 \equiv G + cF$$

donde el valor de la constante c se elige de forma que quede asegurada la ortogonalidad. Queremos que

$$\int g_1^* g_2 \, d\tau = 0$$

$$\int F^*(G + cF)\, d\tau = \int F^* G\, d\tau + c \int F^* F\, d\tau = 0$$

Por tanto, tomando

$$c = -\int F^* G\, d\tau \Big/ \int F^* F\, d\tau \tag{7.23}$$

obtenemos dos funciones propias ortogonales g_1 y g_2, que corresponden al valor propio degenerado. Este procedimiento (llamado ***ortogonalización de Schmidt*** o ***de Gram-Schmidt***) puede extenderse al caso de un grado n de degeneración para dar n funciones propias ortogonales linealmente independientes asociadas al mismo valor propio degenerado.

Así pues, aunque no haya garantía de que las funciones propias de un valor propio degenerado sean ortogonales, podemos *escogerlas* siempre de forma que sean ortogonales, si lo deseamos, usando el método de ortogonalización de Schmidt (o algún otro diferente). De hecho, salvo que se diga otra cosa, supondremos siempre que hemos elegido las funciones propias de modo que sean ortogonales:

$$\int g_i^* g_j \, d\tau = 0, \qquad i \neq j \tag{7.24}$$

donde g_i y g_j son funciones propias independientes de un operador hermítico. Hemos demostrado que:

TEOREMA 2. Dos funciones propias de un operador hermítico $\hat{B}$ que corresponden a valores propios diferentes, son ortogonales; las funciones propias de $\hat{B}$ que pertenecen a un valor propio degenerado, pueden escogerse siempre de modo que sean ortogonales.

Habitualmente, una función propia puede multiplicarse por una constante para normalizarla, de modo que supondremos, salvo que se diga otra cosa, que las funciones propias están normalizadas:

$$\int g_i^* g_i \, d\tau = 1 \tag{7.25}$$

La excepción se presenta cuando los valores propios forman un conjunto continuo, en lugar de un conjunto discreto, de valores. En este caso, las funciones propias no son cuadráticamente integrables. Como ejemplos tenemos las funciones propias del momento lineal, las del operador Hamiltoniano de la partícula libre, y las del operador Hamiltoniano para los niveles del continuo del átomo de hidrógeno.

Utilizando la delta de Kronecker, definida de la forma $\delta_{ij} \equiv 1$ si $i = j$, y $\delta_{ij} \equiv 0$ si $i \neq j$ [Ecuación (2.28)], podemos combinar las Ecuaciones (7.24) y (7.25) en la ecuación:

$$\int g_i^* g_j \, d\tau = \langle i|j\rangle = \delta_{ij} \qquad \textbf{(7.26)*}$$

donde g_i y g_j son funciones propias de algún operador hermítico.

Como ejemplo, consideremos los armónicos esféricos. Demostraremos que

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta,\phi)]^* Y_{l'}^{m'}(\theta,\phi) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \tag{7.27}$$

donde el factor $\operatorname{sen}\theta$ proviene de expresar el elemento de volumen en coordenadas polares esféricas según la Ecuación (5.78). Los armónicos esféricos son funciones propias del operador hermítico $\hat{L}^2$ [Ecuación (5.108)]. Como las funciones propias de un operador hermítico pertenecientes a valores propios diferentes son ortogonales, concluimos que la integral de la Ecuación (7.27) vale cero salvo que $l = l'$. De igual forma, como las funciones Y_l^m son funciones propias de $\hat{L}_z$ [Ecuación (5.109)], concluimos que la integral de (7.27) vale cero salvo que $m = m'$. Además, la constante multiplicativa en las funciones Y_l^m [Ecuación (5.107)] se ha escogido de manera que los armónicos esféricos estén normalizados [Ecuación (6.117)]. Por tanto, la Ecuación (7.27) es correcta.

En el Problema 7.58 se esboza una prueba del principio de incertidumbre.

7.3 DESARROLLO EN TÉRMINOS DE FUNCIONES PROPIAS

En la sección anterior, hemos demostrado la ortogonalidad de las funciones propias de un operador hermítico. Vamos a estudiar ahora otra propiedad importante de estas funciones. Ésta es la propiedad que permite desarrollar una función arbitraria que se comporte bien en términos de esas funciones propias.

Hemos utilizado el desarrollo en serie de Taylor (Problema 4.1) de una función como una combinación lineal de potencias no negativas de $(x - a)$. ¿Podemos desarrollar una función como combinación lineal de algún otro conjunto de funciones, además de 1, $(x - a)$, $(x - a)^2 \ldots$? La respuesta es sí, como demostró por primera vez Fourier en 1807. Una serie de Fourier es un desarrollo de una función como combinación lineal de un número infinito de funciones seno y coseno. No entraremos a discutir en detalle las series de Fourier, sino que simplemente veremos un ejemplo.

Desarrollo de una función usando las funciones de onda de la partícula en la caja. Consideremos el desarrollo de una función en términos de las funciones de onda de la partícula en una caja, que vienen dadas [Ecuación (2.23)] por

$$\psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{7.28}$$

para valores de x comprendidos entre 0 y l. Se trata de ver cómo podemos representar una función arbitraria $f(x)$ en el intervalo $0 \leq x \leq l$ mediante una serie de la forma

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right), \qquad 0 \leq x \leq l \tag{7.29}$$

donde los coeficientes a_n son constantes. Haciendo $x = 0$ y $x = l$ en esta ecuación, vemos que deben cumplirse las condiciones $f(0) = 0$ y $f(l) = 0$; es decir, $f(x)$ debe satisfacer las mismas condiciones límite que las funciones ψ_n. Supongamos también que $f(x)$ es finita, monoevaluada y continua, pero no necesariamente diferenciable. Con estos supuestos, puede demostrarse que el desarrollo dado por la Ecuación (7.29) es válido. No lo demostraremos, pero ilustraremos su utilización para representar una función.

Antes de aplicar el desarrollo (7.29) a una función específica $f(x)$, hemos de deducir una expresión para los coeficientes del desarrollo a_n. Para ello, comenzamos multiplicando la Ecuación (7.29) por ψ_m^*:

$$\psi_m^* f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_m^* \psi_n = \left(\frac{2}{l}\right) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi x}{l}\right) \tag{7.30}$$

e integramos este resultado entre 0 y l. Asumiendo que es válido el cambio de posición entre la integral y el sumatorio infinito, tenemos

$$\int_0^l \psi_m^* f(x)\, dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \int_0^l \psi_m^* \psi_n\, dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \left(\frac{2}{l}\right) \int_0^l \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{m\pi x}{l}\right) dx$$

Hemos demostrado antes que las funciones de onda de la partícula en la caja son ortonormales [Ecuación (2.27)]. De acuerdo con ello, la ecuación anterior se transforma en

$$\int_0^l \psi_m^* f(x)\, dx = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} \tag{7.31}$$

El tipo de suma que aparece en esta ecuación ocurre con frecuencia. Escribiéndola con detalle, tenemos

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} = a_1 \delta_{m,1} + a_2 \delta_{m,2} + \cdots + a_m \delta_{m,m} + a_{m+1} \delta_{m,m+1} + \cdots$$

$$= 0 + 0 + \cdots + a_m + 0 + \cdots$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n \delta_{mn} = a_m \tag{7.32}$$

Así pues, ya que δ_{mn} vale cero, salvo cuando el índice n del sumatorio es igual al índice m, todos los términos excepto uno se anulan. La Ecuación (7.31) queda pues como sigue:

$$a_m = \int_0^l \psi_m^* f(x)\, dx \tag{7.33}$$

que es la expresión que buscábamos para los coeficientes de la expansión.

Cambiando m por n en la Ecuación (7.33) y sustituyendo el resultado en la Ecuación (7.29), obtenemos

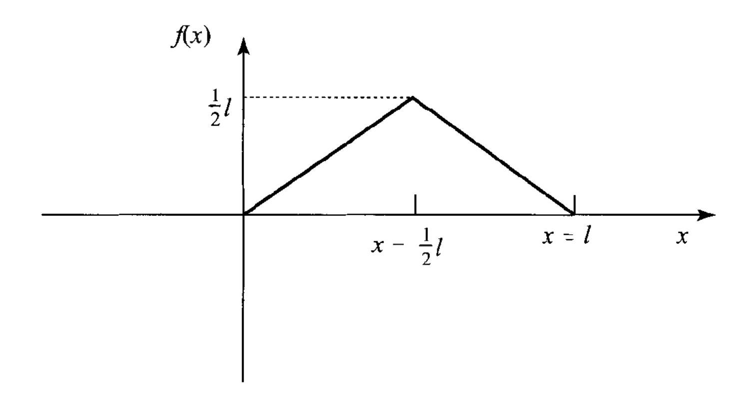


FIGURA 7.1 Función a expandir en términos de las funciones de la partícula en la caja.

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_0^l \psi_n^* f(x)\, dx \right] \psi_n(x) \tag{7.34}$$

Ésta es la expresión correspondiente al desarrollo de una función arbitraria $f(x)$ $(0 \le x \le l)$ que se comporta bien como combinación lineal de las funciones de onda de la partícula en la caja ψ_n. Nótese que la integral definida $\int_0^l \psi_n^* f(x) dx$ es un número, y no una función de x.

Usemos ahora la Ecuación (7.29) para representar una función concreta, en particular la función representada en la Figura 7.1, que se define de la forma

$$\begin{aligned} f(x) &= x && \text{para} \quad 0 \le x \le \tfrac{1}{2}l \\ f(x) &= l - x && \text{para} \quad \tfrac{1}{2}l \le x \le l \end{aligned} \tag{7.35}$$

Para obtener los coeficientes del desarrollo a_n, sustituimos las Ecuaciones (7.28) y (7.35) en (7.33):

$$a_n = \int_0^l \psi_n^* f(x)\, dx = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_0^l \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) f(x)\, dx$$

$$= \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_0^{l/2} x \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx + \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_{l/2}^{l} (l - x) \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) dx$$

Usando la integral (A.1) del Apéndice, nos queda

$$a_n = \frac{(2l)^{3/2}}{n^2\pi^2} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi}{2}\right) \tag{7.36}$$

y haciendo uso a su vez de esta ecuación en el desarrollo (7.29), tenemos [nótese que $\operatorname{sen}(n\pi/2)$ vale cero para n par, y es igual a $+1$ o -1 para n impar]

$$f(x) = \frac{4l}{\pi^2} \left[\operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{l}\right) - \frac{1}{3^2} \operatorname{sen}\left(\frac{3\pi x}{l}\right) + \frac{1}{5^2} \operatorname{sen}\left(\frac{5\pi x}{l}\right) - \cdots \right]$$

$$f(x) = \frac{4l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \operatorname{sen}\left[(2n-1)\frac{\pi x}{l}\right] \frac{1}{(2n-1)^2} \tag{7.37}$$

donde $f(x)$ viene dada por la Ecuación (7.35). Vamos a comprobar la precisión de la Ecuación (7.37) en $x = \frac{1}{2}l$. Tenemos

$$f\left(\frac{l}{2}\right) = \frac{4l}{\pi^2}\left(1 + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \frac{1}{7^2} + \cdots\right) \tag{7.38}$$

Tabulamos el segundo miembro de esta ecuación en función del número de términos que tomemos en la serie infinita:

Número de términos	1	2	3	4	5	20	100
Miembro derecho de (7.38)	$0.405l$	$0.450l$	$0.467l$	$0.475l$	$0.480l$	$0.495l$	$0.499l$

Si tomásemos un número infinito de términos, la suma de la serie debería ser $\frac{1}{2}l$, que es el valor de $f(\frac{1}{2}l)$. Asumiendo la validez de la serie, obtenemos el interesante resultado de que la suma infinita que aparece entre paréntesis en la Ecuación (7.38) es igual a $\pi^2/8$. En la Figura 7.2 se representa $f(x) - \sum_{n=1}^{k} a_k\psi_k$ [donde f, a_n y ψ_n vienen dadas por las Ecuaciones (7.35), (7.36) y (7.28)] para valores de k de 1 a 5. Conforme aumenta el número k de términos del desarrollo, la serie se acerca más a $f(x)$, y la diferencia entre f y la serie tiende a hacerse cero.

Desarrollo de una función en términos de funciones propias. Hemos visto un ejemplo del desarrollo de una función en términos de un conjunto de funciones, concretamente de las funciones de onda de la partícula en la caja. Se pueden emplear muchos conjuntos diferentes de funciones para desarrollar una función arbitraria. Un conjunto de funciones $g_1, g_2, \ldots, g_i, \ldots$ se dice que es un ***conjunto completo*** si cualquier función f que se comporte bien y que obedezca las mismas condiciones límite que las funciones g_i, puede desarrollarse como una combinación lineal de estas funciones de acuerdo con



$$f = \sum_i a_i g_i \qquad \textbf{(7.39)*}$$

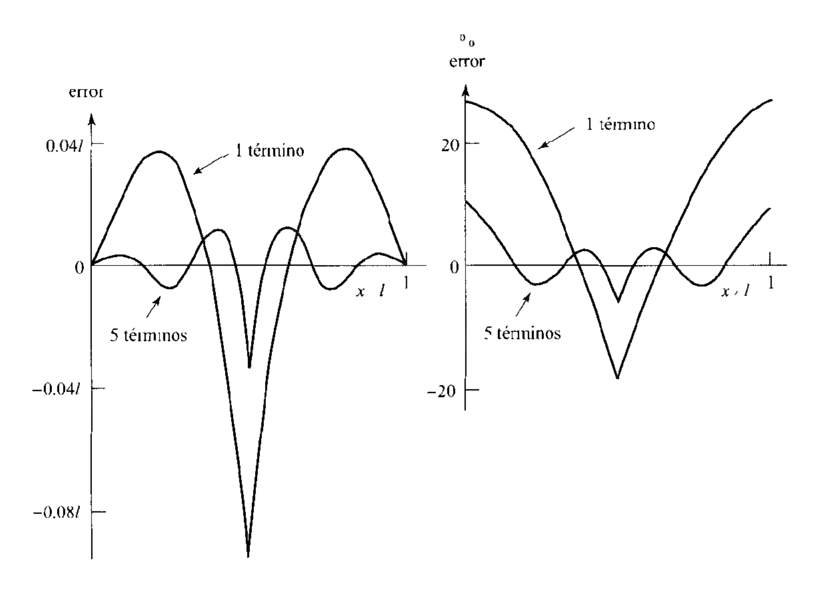


FIGURA 7.2 Gráficas de (a) el error y (b) el porcentaje de error en la expansión de la función de la Figura 7.1 en términos de funciones de la partícula en una caja cuando se incluyen 1 y 5 términos en la expansión.

donde los coeficientes a_i son constantes. Desde luego, está claro que la función f y las funciones g dependen todas ellas del mismo conjunto de variables. En la suma de la Ecuación (7.39) se han omitido los límites, dándose por sentado que dicha suma se extiende a todos los miembros del conjunto completo. En virtud de los teoremas del análisis de Fourier (que no hemos probado), se demuestra que las funciones propias del operador Hamiltoniano para la partícula en una caja forman un conjunto completo.

Ahora *postulamos* que *el conjunto de funciones propias de cualquier operador hermítico que representa una cantidad física forma un conjunto completo.* (La completitud de las funciones propias sólo puede demostrarse en el caso unidimensional y en ciertos casos multidimensionales, y, por tanto, debe postularse para la mayoría de los sistemas multidimensionales.) Así pues, cualquier función de onda que se comporte bien y que satisfaga las mismas condiciones límite que un conjunto dado de funciones propias, puede desarrollarse usando la Ecuación (7.39). La Ecuación (7.29) es un ejemplo de (7.39).

Las funciones propias del oscilador armónico vienen dadas por los polinomios de Hermite H_v multiplicados por un factor exponencial (Problema 4.19b). En virtud, por tanto, del postulado anterior, cualquier función $f(x)$ que se comporte bien puede desarrollarse como una combinación lineal de las funciones propias del Hamiltoniano del oscilador armónico:

$$f(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(2^n n!)^{1/2}} H_n(\alpha^{1/2} x) e^{-\alpha x^2/2}$$

¿Podemos emplear las funciones de onda enlazantes del átomo de hidrógeno para desarrollar una función arbitraria $f(r, \theta, \phi)$? La respuesta es que esas funciones *no* forman un conjunto completo, por lo que no podemos usarlas para desarrollar f. Para tener un conjunto completo, hemos de usar *todas* las funciones propias de un operador hermítico particular. Además de las funciones propias enlazantes del Hamiltoniano del átomo de hidrógeno, tenemos las funciones propias del continuo, correspondientes a estados ionizados. Si incluimos las funciones propias del continuo junto con las enlazantes, entonces tenemos un conjunto completo. (Para la partícula en la caja y el oscilador armónico, no hay funciones del continuo.) La Ecuación (7.39) implica una integración sobre las funciones del continuo, si es que las hay. Así pues, si $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$ es una función de onda enlazante del átomo de hidrógeno, y $\psi_{Elm}(r, \theta, \phi)$ es una función del continuo, la Ecuación (7.39) se transforma en

$$f(r, \theta, \phi) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{l} a_{nlm} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \int_0^{\infty} a_{lm}(E) \psi_{Elm}(r, \theta, \phi)\, dE$$

Como ejemplo adicional, consideremos las funciones propias de $\hat{p}_x$ [Ecuación (3.36)]:

$$g_k = e^{ikx/\hbar}, \quad -\infty < k < \infty$$

Aquí, los valores propios forman un continuo, y el desarrollo en términos de funciones propias (7.39) de una función arbitraria f en este caso es

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) e^{ikx/\hbar}\, dk$$

El lector con una buena base matemática puede reconocer en esta integral la transformada de Fourier de $a(k)$.

Evaluemos los coeficientes del desarrollo $f = \sum_i a_i g_i$ [Ecuación (7.39)], donde las funciones g_i son el conjunto completo de funciones propias de un operador hermítico. El procedimiento es el

mismo que hemos utilizado para deducir la Ecuación (7.33). Multiplicamos $f - \sum_i a_i g_i$ por g_k^*, e integramos en todo el espacio:

$$g_k^* f = \sum_i a_i g_k^* g_i$$

$$\int g_k^* f \, d\tau = \sum_i a_i \int g_k^* g_i \, d\tau = \sum_i a_i \delta_{ik} = a_k$$

$$a_k = \int g_k^* f \, d\tau \tag{7.40}$$

donde hemos usado la propiedad de ortonormalidad de las funciones propias de un operador hermítico $\int g_k^* g_i d\tau = \delta_{ik}$ [Ecuación (7.26)]. Sustituyendo la Ecuación (7.40) para a_i en $f = \sum_i a_i g_i$, obtenemos

$$f = \sum_i \left[\int g_i^* f \, d\tau \right] g_i = \sum_i \langle g_i | f \rangle g_i \tag{7.41}$$

EJEMPLO Sea la función $F(x) = x(l - x)$ para $0 \le x \le l$, y $F(x) = 0$ en cualquier otro lugar. Desarrolle $F(x)$ en términos de las funciones propias del Hamiltoniano de la partícula en la caja $\psi_n = (2/l)^{1/2} \text{sen}\,(n\pi x/l)$ para $0 \le x \le l$.

Comenzamos haciendo notar que $F(0) = 0$ y $F(l) = 0$, de modo que F satisface las mismas condiciones límite que las funciones ψ_n, y puede desarrollarse, por tanto, en términos de dichas funciones. El desarrollo es $F = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n$, donde $a_n = \int \psi_n^* F d\tau$ [Ecuaciones (7.39) y (7.40)]. De este modo,

$$a_n = \int \psi_n^* F \, d\tau = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \int_0^l \left(\text{sen} \frac{n\pi x}{l}\right) x(l - x) \, dx = \frac{2^{3/2} l^{5/2}}{n^3 \pi^3} [1 - (-1)^n]$$

donde los detalles de la evaluación de la integral se dejan como problema (Problema 7.12). El desarrollo $F = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n$ es

$$x(l - x) = \frac{4l^2}{\pi^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^n}{n^3} \text{sen} \frac{n\pi x}{l}, \qquad \text{para } 0 \le x \le l$$

Un teorema útil es el siguiente:

TEOREMA 3. Sean las funciones $g_1, g_2, \ldots$ el conjunto completo de funciones propias del operador hermítico $\hat{A}$, y sea la función F una función propia de $\hat{A}$ con valor propio k (es decir, $\hat{A}F = kF$). Entonces, si F se desarrolla de la forma $F = \sum_i a_i g_i$, los únicos coeficientes a_i diferentes de cero son aquéllos para los que g_i tiene el valor propio k. (Debido a la degeneración, pueden ser varias las funciones g_i que tengan el mismo valor propio k.)

Así pues, en el desarrollo de F incluimos solamente aquellas funciones que tienen el mismo valor propio que F. La demostración de este teorema se deriva directamente de la ecuación $a_k = \int g_k^* F d\tau$ [Ecuación (7.40)]. Efectivamente, si F y g_k corresponden a diferentes valores propios del operador hermítico $\hat{A}$, entonces son ortogonales [Ecuación (7.22)], y los coeficientes a_k se anulan.

Usaremos en ocasiones la notación (llamada *ket*) en la que la función f se representa mediante el símbolo $|f\rangle$. Aunque parezca que hay no ninguna razón particular para usar esta notación, en formulaciones avanzadas de la mecánica cuántica adquiere un significado especial. En la notación ket, la Ecuación (7.41) se expresa como sigue:

$$|f\rangle = \sum_i |g_i\rangle\langle g_i|f\rangle = \sum_i |i\rangle\langle i|f\rangle \tag{7.42}$$

La notación ket resulta conveniente para especificar las funciones propias mediante sus valores propios. Por ejemplo, la función de onda del átomo de hidrógeno, con números cuánticos n, l y m, se denota como $\psi_{nlm} = |nlm\rangle$.

El contenido de las Secciones 7.2 y 7.3 puede resumirse diciendo que *las funciones propias de un operador hermítico forman un conjunto completo ortonormal cuyos valores propios son reales.*

7.4 FUNCIONES PROPIAS DE OPERADORES QUE CONMUTAN

Si la función de estado Ψ es simultáneamente una función propia de dos operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ con valores propios a_j y b_j, respectivamente, entonces una medida de la propiedad física A dará el resultado a_j, y una medida de la propiedad física B dará el resultado b_j. Por tanto, las dos propiedades A y B tienen valores definidos cuando Ψ es simultáneamente función propia de $\hat{A}$ y $\hat{B}$.

En la Sección 5.1, hicimos algunas afirmaciones acerca de las funciones propias simultáneas de dos operadores. Demostraremos ahora estas afirmaciones.

En primer lugar, vamos a demostrar que si existe un *conjunto completo* común de funciones propias para dos operadores lineales, entonces los operadores conmutan. Sean $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dos operadores lineales que poseen un conjunto completo común de funciones propias $g_1, g_2, \ldots$:

$$\hat{A}g_i = a_i g_i, \qquad \hat{B}g_i = b_i g_i \tag{7.43}$$

donde a_i y b_i son los valores propios. Debemos probar que

$$[\hat{A},\, \hat{B}] = \hat{0} \tag{7.44}$$

La Ecuación (7.44) es una ecuación de operadores. Para que dos operadores sean iguales, el resultado de operar con cualquiera de ellos sobre una función arbitraria f que se comporte bien, debe ser el mismo. Por tanto, hemos de demostrar que

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = \hat{0}f = 0$$

donde f es una función arbitraria. Comenzamos la demostración desarrollando f (suponiendo que satisface las condiciones límite apropiadas) en términos del conjunto completo de funciones propias g_i:

$$f = \sum_i c_i g_i$$

Operando en cada lado en esta última ecuación con $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$, tenemos

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\sum_i c_i g_i$$

Puesto que $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ son operadores lineales (Problema 3.14), tenemos

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = \sum_i c_i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})g_i = \sum_i c_i[\hat{A}(\hat{B}g_i) - \hat{B}(\hat{A}g_i)]$$

donde hemos utilizado las definiciones suma y producto de operadores. Haciendo uso de la ecuación de valores propios (7.43), nos queda

$$(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})f = \sum_i c_i[\hat{A}(b_i g_i) - \hat{B}(a_i g_i)] = \sum_i c_i(b_i a_i g_i - a_i b_i g_i) = 0$$

lo que completa la demostración del:

TEOREMA 4. Si los operadores lineales $\hat{A}$ y $\hat{B}$ tienen un conjunto común de funciones propias, entonces $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan.

Algunas veces se dice, incorrectamente, que si existe una función propia común de $\hat{A}$ y $\hat{B}$, entonces los operadores conmutan. Ya hemos visto un ejemplo que pone de manifiesto que esta afirmación es falsa. En la Sección 5.3 vimos que el armónico esférico Y_0^0 es una función propia de $\hat{L}_z$ y de $\hat{L}_x$, pese a que estos dos operadores no conmutan. Es instructivo examinar la supuesta prueba que se da a menudo de esta afirmación incorrecta. Sea g la función propia común, de modo que $\hat{A}g = ag$ y $\hat{B}g = bg$. Tenemos entonces que

$$\hat{A}\hat{B}g = \hat{A}bg = abg \quad \text{y} \quad \hat{B}\hat{A}g = \hat{B}ag = bag = abg$$

$$\hat{A}\hat{B}g = \hat{B}\hat{A}g \tag{7.45}$$

La "prueba" se completa eliminando g a cada lado de la Ecuación (7.45) para obtener

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \ (?) \tag{7.46}$$

En el paso de la Ecuación (7.45) a (7.46) es donde se introduce el error. El que los dos operadores $\hat{A}\hat{B}$ y $\hat{B}\hat{A}$ den el mismo resultado cuando actúan sobre una sola función g, no es razón para concluir que $\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$. (Por ejemplo, d/dx y d^2/dx^2 dan el mismo resultado cuando operan sobre e^x, pero d/dx no es ciertamente igual a d^2/dx^2.) Los dos operadores deben dar el mismo resultado cuando actúen sobre *cualquier* función que se comporte bien, para poder concluir que son iguales. Así pues, pese a que $\hat{A}$ y $\hat{B}$ no conmuten, podrían existir una o más funciones propias comunes a $\hat{A}$ y $\hat{B}$. Sin embargo, no podemos tener un conjunto *completo* común de funciones propias de dos operadores que no conmuten, como hemos demostrado anteriormente en esta sección.

Hemos demostrado que si existe un conjunto completo común de funciones propias de los operadores lineales $\hat{A}$ y $\hat{B}$, entonces estos dos operadores conmutan. Vamos a demostrar ahora el teorema inverso:

TEOREMA 5. Si los operadores hermíticos $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan, entonces podemos seleccionar para ellos un conjunto completo común de funciones propias.

La prueba es la siguiente. Sean g_i y a_i las funciones propias y los valores propios de $\hat{A}$:

$$\hat{A}g_i = a_i g_i$$

Operando sobre ambos lados de esta ecuación con $\hat{B}$, tenemos

$$\hat{B}\hat{A}g_i = \hat{B}(a_i g_i)$$

Como $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan y $\hat{B}$ es lineal, entonces

$$\hat{A}(\hat{B}g_i) = a_i(\hat{B}g_i) \tag{7.47}$$

Esta ecuación indica que la función $\hat{B}g_i$ es una función propia del operador $\hat{A}$ con el mismo valor propio a_i que la función propia g_i. Supongamos que los valores propios de $\hat{A}$ no son degenerados, de modo que para cualquier valor propio dado a_i existe una, y sólo una, función propia linealmente

independiente. Si esto es así, entonces las dos funciones propias g_i y $\hat{B}g_i$, que corresponden al mismo valor propio a_i, deben ser linealmente dependientes; es decir, una debe ser un múltiplo de la otra:

$$\hat{B}g_i = k_i g_i \tag{7.48}$$

donde k_i es una constante. Esta ecuación indica que las funciones g_i son funciones propias de $\hat{B}$, que es lo que queríamos demostrar. En la Sección 7.3 postulamos que las funciones propias de cualquier operador que representa una magnitud física forman un conjunto completo. Por tanto, las funciones g_i forman un conjunto completo.

Hemos demostrado el teorema anterior para el caso no degenerado, pero, ¿qué ocurre en el caso degenerado? Supongamos que el valor propio a_i está n veces degenerado. Sabemos, según la Ecuación (7.47), que $\hat{B}g_i$ es una función propia de $\hat{A}$ con valor propio a_i. Por tanto, el Teorema 3 de la Sección 7.3 nos dice que, si la función $\hat{B}g_i$ se desarrolla en términos del conjunto completo de funciones propias de $\hat{A}$, entonces todos los coeficientes del desarrollo se anulan, salvo aquellos para los que la función propia de $\hat{A}$ tiene el valor propio a_i. En otras palabras, $\hat{B}g_i$ debe ser una combinación lineal de las n funciones propias linealmente independientes de $\hat{A}$ correspondientes al valor propio a_i:

$$\hat{B}g_i = \sum_{k=1}^{n} c_k g_k \qquad \text{donde } \hat{A}g_k = a_i g_k \quad \text{para } k = 1 \text{ hasta } n \tag{7.49}$$

y $g_1, \ldots, g_n$ son aquellas funciones propias de $\hat{A}$ que tienen el valor propio degenerado a_i. La Ecuación (7.49) muestra que g_i no es necesariamente una función propia de $\hat{B}$. Sin embargo, tomando combinaciones lineales adecuadas de las n funciones propias linealmente independientes de $\hat{A}$ correspondientes al valor propio degenerado a_i, podemos construir un nuevo conjunto de n funciones propias linealmente independientes de $\hat{A}$, que sean también funciones propias de $\hat{B}$. La demostración de esto se da en *Merzbacher*, Sección 8.5.

Así pues, cuando $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan, siempre es posible *seleccionar* un conjunto común de funciones propias para ambos operadores. Consideremos como ejemplo el átomo de hidrógeno, para el que hemos demostrado que los operadores $\hat{L}_z$ y $\hat{H}$ conmutan. Si lo deseásemos, podríamos tomar el factor phi en las funciones propias de $\hat{H}$ como sen $m\phi$ y cos $m\phi$ (Sección 6.6). Si hiciésemos esto, no tendríamos funciones propias de $\hat{L}_z$, salvo para $m = 0$. Sin embargo las combinaciones lineales

$$R(r)S(\theta)(\cos m\phi + i \operatorname{sen} m\phi) = RSe^{im\phi}, \qquad m = -l, \ldots, l$$

nos dan funciones propias de $\hat{L}_z$, que son también funciones propias de $\hat{H}$ en virtud del teorema de la Sección 3.6.

La extensión de la demostración anterior al caso de más de dos operadores, muestra que para un conjunto de operadores hermíticos $\hat{A}$, $\hat{B}$, $\hat{C}$,... existe un conjunto completo común de funciones propias si, y sólo si, cada operador conmuta con todos los demás.

Un teorema útil relacionado con el Teorema 5 es el siguiente:

TEOREMA 6. Si g_i y g_j son funciones propias de un operador hermítico $\hat{A}$ con diferentes valores propios (es decir, si $\hat{A}g_i = a_i g_i$ y $\hat{A}g_j = a_j g_j$, con $a_i \neq a_j$), y si $\hat{B}$ es un operador lineal que conmuta con $\hat{A}$, entonces

$$\langle g_j | \hat{B} | g_i \rangle = 0 \qquad \text{para } a_j \neq a_i \tag{7.50}$$

La demostración de la Ecuación (7.50) es como sigue. Si el valor propio a_i es no degenerado, entonces, como $\hat{B}$ conmuta con $\hat{A}$, el Teorema 5 muestra que g_i es también una función propia de $\hat{B}$, con $\hat{B}g_i = k_i g_i$ [Ecuación (7.48)]. Tenemos pues $\langle g_j|\hat{B}|g_i\rangle = \langle g_j|\hat{B}g_i\rangle = k_i\langle g_j|g_i\rangle = 0$, ya que g_j y g_i son funciones propias del operador hermítico $\hat{A}$ que corresponden a diferentes valores propios ($a_j \neq a_i$), y son, por tanto, ortogonales. Si a_i es degenerado, entonces la Ecuación (7.49) muestra que $\hat{B}g_i$ es una combinación lineal de las n funciones propias del valor propio degenerado a_i; es decir, que $\hat{B}g_i = \sum_{k=1}^{n} c_k g_k$. Tenemos entonces $\langle g_j|\hat{B}g_i\rangle = \langle g_j|\sum_{k=1}^{n} c_k g_k\rangle = \sum_{k=1}^{n} c_k\langle g_j|g_k\rangle = 0$, ya que $\langle g_j|g_k\rangle = 0$. Las integrales $\langle g_j|g_k\rangle$ valen cero debido a que g_j corresponde al valor propio a_j y cada g_k corresponde al valor propio a_i, que es diferente de a_j.

7.5 PARIDAD

Existen ciertos operadores mecanocuánticos que no tienen un análogo clásico. Un ejemplo es el operador paridad. Recordemos que las funciones de onda del oscilador armónico son pares o impares. Vemos ahora como está relacionada esta propiedad con el operador paridad.

El ***operador paridad*** $\hat{\Pi}$ se define por su efecto sobre una función arbitraria f:

$$\hat{\Pi}f(x, y, z) = f(-x, -y, -z) \qquad \textbf{(7.51)*}$$

El operador paridad cambia el valor de cada coordenada cartesiana por su opuesto. Por ejemplo, $\hat{\Pi}(x^2 - ze^{ay}) = x^2 + ze^{-ay}$.

Como con cualquier operador mecanocuántico, estamos interesados en los valores propios c_i y las funciones propias g_i del operador paridad:

$$\hat{\Pi}g_i = c_i g_i \qquad (7.52)$$

La clave está en calcular el cuadrado de $\hat{\Pi}$:

$$\hat{\Pi}^2 f(x, y, z) = \hat{\Pi}[\hat{\Pi}f(x, y, z)] = \hat{\Pi}[f(-x, -y, -z)] = f(x, y, z)$$

Puesto que f es una función arbitraria, concluimos que $\hat{\Pi}^2$ es igual al operador unidad

$$\hat{\Pi}^2 = \hat{1} \qquad (7.53)$$

Hacemos actuar ahora al operador $\hat{\Pi}$ sobre la Ecuación (7.52) para obtener $\hat{\Pi}\hat{\Pi}g_i = \hat{\Pi}c_i g_i$. Como $\hat{\Pi}$ es lineal (Problema 7.22), tenemos

$$\hat{\Pi}^2 g_i = c_i\hat{\Pi}g_i$$

$$\hat{\Pi}^2 g_i = c_i^2 g_i \qquad (7.54)$$

donde hemos usado la Ecuación de valores propios (7.52). Puesto que $\hat{\Pi}^2$ es el operador unidad, el lado de la izquierda de la Ecuación (7.54) es simplemente g_i, y tenemos

$$g_i = c_i^2 g_i$$

La función g_i no puede valer cero en todos los puntos (la función cero se rechaza siempre como función propia por razones físicas), por lo que podemos dividir esta última ecuación por g_i para obtener $c_i^2 = 1$ y

$$c_i = \pm 1 \qquad (7.55)$$

Los valores propios de $\hat{\Pi}$ son pues $+1$ y -1. Nótese que esta deducción es aplicable a cualquier operador cuyo cuadrado sea el operador unidad.

¿Cuáles son las funciones propias g_i? La ecuación de valores propios (7.52) se escribe como

$$\hat{\Pi}g_i(x,\, y,\, z) = \pm g_i(x,\, y,\, z)$$

$$g_i(-x,\, -y,\, -z) = \pm g_i(x,\, y,\, z)$$

Si el valor propio es $+1$, entonces $g_i(-x,-y,-z) = g_i(x,y,z)$, y g_i es una función par; y si el valor propio es -1, entonces $g_i(-x,-y,-z) = -g_i(x,y,z)$, y g_i es una función impar. Por tanto, *las funciones propias del operador paridad $\hat{\Pi}$ son todas las funciones pares e impares posibles que se comporten bien.*

Cuando el operador paridad conmuta con el operador Hamiltoniano $\hat{H}$, podemos seleccionar un conjunto común de funciones propias para ambos operadores, como hemos demostrado en la Sección 7.4. Las funciones propias de $\hat{H}$ son funciones de onda estacionarias ψ_i. Así pues, cuando

$$[\hat{\Pi},\, \hat{H}] = 0 \tag{7.56}$$

las funciones de onda ψ_i pueden escogerse de forma que sean funciones propias de $\hat{\Pi}$. Acabamos de demostrar que las funciones propias de $\hat{\Pi}$ son pares o impares, por lo que, cuando se cumple la Ecuación (7.56), cada función de onda puede elegirse de forma que sea par o impar. Veamos cuándo conmutan los operadores paridad y Hamiltoniano.

Para un sistema de una partícula, tenemos

$$[\hat{H},\, \hat{\Pi}] = [\hat{T},\, \hat{\Pi}] + [\hat{V},\, \hat{\Pi}] = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2},\, \hat{\Pi}\right] - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2},\, \hat{\Pi}\right] - \frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2},\, \hat{\Pi}\right] + [\hat{V},\, \hat{\Pi}] \tag{7.57}$$

Puesto que

$$\hat{\Pi}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x,\, y,\, z)\right] = \frac{\partial}{\partial(-x)}\frac{\partial}{\partial(-x)} f(-x,\, -y,\, -z) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} f(-x,\, -y,\, -z)$$

$$= \frac{\partial^2}{\partial x^2}\hat{\Pi} f(x,\, y,\, z)$$

donde f es cualquier función, concluimos que

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2},\, \hat{\Pi}\right] = 0$$

Para las coordenadas y y z obtenemos ecuaciones similares, y la Ecuación (7.57) se transforma en

$$[\hat{H},\, \hat{\Pi}] = [\hat{V},\, \hat{\Pi}]$$

Ahora bien,

$$\hat{\Pi}[V(x,\, y,\, z)f(x,\, y,\, z)] = V(-x,\, -y,\, -z)f(-x,\, -y,\, -z) \tag{7.58}$$

Si la energía potencial es una función par, es decir, si $V(-x,-y,-z) = V(x,y,z)$, entonces la Ecuación (7.58) se transforma en

$$\hat{\Pi}[V(x,\, y,\, z)f(x,\, y,\, z)] = V(x,\, y,\, z)f(-x,\, -y,\, -z) = V(x,\, y,\, z)\hat{\Pi} f(x,\, y,\, z)$$

de modo que $[\hat{V}, \hat{\Pi}] = 0$. Por tanto, cuando la energía potencial es una función par, el operador paridad conmuta con el operador Hamiltoniano:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0 \qquad \text{si } V \text{ es par} \tag{7.59}$$

Estos resultados se generalizan fácilmente al caso de n partículas. Para un sistema de n partículas, se define el operador paridad como

$$\hat{\Pi} f(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) = f(-x_1, -y_1, -z_1, \ldots, -x_n, -y_n, -z_n)$$

Es fácil ver que la Ecuación (7.56) se cumple cuando

$$V(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n) = V(-x_1, -y_1, -z_1, \ldots, -x_n, -y_n, -z_n)$$

Si V satisface esta ecuación, se dice que V es una función par de las $3n$ coordenadas. En resumen, tenemos:

TEOREMA 7. Cuando la energía potencial V es una función par, podemos escoger las funciones de onda estacionarias de forma que cada función ψ_i sea o par o impar.

Una función que es par o impar, se dice que tiene *paridad definida.*

Si todos los niveles de energía son no degenerados (como ocurre generalmente en problemas unidimensionales), entonces a cada valor propio de la energía le corresponde una única función de onda independiente ψ_i, y no hay posibilidad alguna de elección (aparte de una constante multiplicativa arbitraria) de las funciones de onda. Así pues, para el caso no degenerado, las funciones de onda estacionarias deben tener paridad definida cuando V es una función par. Por ejemplo, para el oscilador armónico unidimensional $V = \frac{1}{2}kx^2$, que es una función par, y las funciones de onda tienen paridad definida.

La función de energía potencial del átomo de hidrógeno es par, y los orbitales hidrogenoides pueden escogerse de forma que tengan paridad definida (Problemas 7.17 y 7.23).

Para el caso degenerado, es posible elegir las funciones de onda ya que cualquier combinación lineal arbitraria de las funciones que corresponden a los niveles degenerados es una función propia de $\hat{H}$. Para un nivel de energía degenerado podemos, pues, escoger las funciones de onda de forma que tengan paridad definida tomando las combinaciones lineales adecuadas, si bien no es necesario que dichas funciones tengan paridad definida. La paridad ayuda a evaluar integrales. Hemos demostrado que $\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\, dx = 0$ cuando $f(x)$ es una función par [Ecuación (4.53)]. Extendamos este resultado al caso $3n$-dimensional. Una función impar de $3n$ variables satisface

$$g(-x_1, -y_1, -z_1, \ldots, -x_n, -y_n, -z_n) = -g(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n)$$

Si g es una función impar de las $3n$ variables, entonces

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} g(x_1, \ldots, z_n)\, dx_1 \cdots dz_n = 0 \tag{7.60}$$

donde la integración se extiende a las $3n$ coordenadas. Esta ecuación se cumple debido a que la contribución a la integral del valor de g en el punto $(x_1, y_1, z_1, \ldots, x_n, y_n, z_n)$ se compensa con la contribución en el punto $(-x_1, -y_1, -z_1, \ldots, -x_n, -y_n, -z_n)$.

Un caso más general se presenta cuando el integrando es una función impar de alguna (pero no necesariamente de todas) de las variables. Sea f una función tal que

$$f(-q_1, -q_2, \ldots, -q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \ldots, q_m)$$
$$= -f(q_1, q_2, \ldots, q_k, q_{k+1}, q_{k+2}, \ldots, q_m) \tag{7.61}$$

donde $1 \leq k \leq m$. Afirmamos que, si f satisface la Ecuación (7.61), entonces

$$\int_{\infty}^{\infty} \cdots \int_{\infty}^{\infty} f(q_1, \ldots, q_m)\, dq_1 \cdots dq_m = 0 \tag{7.62}$$

La demostración de este resultado es sencilla. La integral en (7.62) puede escribirse como

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{\infty}^{\infty} f(q_1, \ldots, q_k, q_{k+1}, \ldots, q_m)\, dq_1 \cdots dq_k \right] dq_{k+1} \cdots dq_m \tag{7.63}$$

En lo que se refiere a la integral múltiple entre corchetes, las variables q_{k+1} hasta q_m son constantes. En virtud de la Ecuación (7.61), las contribuciones de

$$f(-q_1, \ldots, -q_k, q_{k+1}, \ldots, q_m) \quad \text{y} \quad f(q_1, \ldots, q_k, q_{k+1}, \ldots, q_m)$$

se compensan, de forma que la integral entre corchetes en la Ecuación (7.63) se anula, y la Ecuación (7.62), por tanto, se satisface.

7.6 MEDIDA Y SUPERPOSICIÓN DE ESTADOS

La mecánica cuántica puede ser considerada como un instrumento para calcular las probabilidades de los diferentes resultados posibles de una medida. Si conocemos, por ejemplo, la función de estado $\Psi(x, t)$, entonces la probabilidad de que una medida de la posición de la partícula al tiempo t proporcione un valor comprendido entre x y $x + dx$, viene dada por $|\Psi(x,t)|^2 dx$. Consideremos ahora la medida de la propiedad general B. Nuestro objetivo es averiguar cómo hay que utilizar Ψ para calcular la probabilidad de cada resultado posible de una medida de B. Los resultados de esta sección, que nos dicen qué información contiene la función de estado Ψ, son fundamentales en mecánica cuántica.

Trataremos con un sistema de n partículas, y usaremos la letra q para simbolizar las $3n$ coordenadas. Hemos postulado que los valores propios b_i del operador $\hat{B}$ son los únicos resultados posibles de una medida de la propiedad B. Si g_i son las funciones propias de $\hat{B}$, tenemos

$$\hat{B} g_i(q) = b_i g_i(q) \tag{7.64}$$

Hemos postulado también en la Sección 7.3 que las funciones propias de cualquier operador hermítico que represente a una magnitud física observable, forman un conjunto completo. Éste es el caso de las funciones g_i, así que podemos desarrollar la función de estado Ψ de la forma

$$\Psi(q, t) = \sum_i c_i(t) g_i(q) \tag{7.65}$$

Para que Ψ cambie con el tiempo, los coeficientes del desarrollo c_i deben variar con el tiempo.

Puesto que $|\Psi|^2$ es una densidad de probabilidad, le exigimos que

$$\int \Psi^* \Psi \, d\tau = 1 \tag{7.66}$$

Sustituyendo la Ecuación (7.65) en la condición de normalización, y utilizando las Ecuaciones (1.33) y (1.32) obtenemos

$$1 = \int \sum_i c_i^* g_i^* \sum_i c_i g_i \, d\tau = \int \sum_i c_i^* g_i^* \sum_k c_k g_k \, d\tau = \int \sum_i \sum_k c_i^* c_k g_i^* g_k \, d\tau \tag{7.67}$$

Como los índices de los sumatorios que aparecen en esta ecuación no tienen por qué tomar el mismo valor, debemos emplear diferentes símbolos para ellos. Por ejemplo, consideremos el siguiente producto de dos sumas:

$$\sum_{i=1}^{2} s_i \sum_{i=1}^{2} t_i = (s_1 + s_2)(t_1 + t_2) = s_1t_1 + s_1t_2 + s_2t_1 + s_2t_2$$

Si escribimos a la ligera

$$\sum_{i=1}^{2} s_i \sum_{i=1}^{2} t_i \overset{\text{(mal)}}{=} \sum_{i=1}^{2}\sum_{i=1}^{2} s_it_i = \sum_{i=1}^{2}(s_1t_1 + s_2t_2) = 2(s_1t_1 + s_2t_2)$$

obtenemos un resultado erróneo. La forma correcta de escribir el producto es

$$\sum_{i=1}^{2} s_i \sum_{i=1}^{2} t_i = \sum_{i=1}^{2} s_i \sum_{k=1}^{2} t_k = \sum_{i=1}^{2}\sum_{k=1}^{2} s_it_k = \sum_{i=1}^{2}(s_it_1 + s_it_2) = s_1t_1 + s_1t_2 + s_2t_1 + s_2t_2$$

que da el resultado correcto.

Suponiendo que es válido el intercambio de los sumatorios infinitos con la integral en la Ecuación (7.67), obtenemos

$$\sum_i \sum_k c_i^* c_k \int g_i^* g_k \, d\tau = 1$$

Puesto que $\hat{B}$ es hermítico, sus funciones propias g_i son ortonormales [Ecuación (7.26)]. Así,

$$\sum_i \sum_k c_i^* c_k \delta_{ik} = 1$$

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \tag{7.68}$$

Daremos el significado de la Ecuación (7.68) enseguida.

Recordemos el postulado (Sección 3.7) que dice que si Ψ es la función de estado normalizada de un sistema, entonces el valor medio de la propiedad B viene dado por

$$\langle B \rangle = \int \Psi^*(q, t)\hat{B}\Psi(q, t)d\tau$$

Sustituyendo el desarrollo (7.65) en la expresión del valor medio, obtenemos

$$\langle B \rangle = \int \sum_i c_i^* g_i^* \hat{B} \sum_k c_k g_k \, d\tau = \sum_i \sum_k c_i^* c_k \int g_i^* \hat{B} g_k \, d\tau$$

donde hemos usado la propiedad de linealidad de $\hat{B}$. Teniendo en cuenta ahora que $\hat{B}g_k = b_k g_k$ [Ecuación (7.64)], nos queda

$$\langle B \rangle = \sum_i \sum_k c_i^* c_k b_k \int g_i^* g_k \, d\tau = \sum_i \sum_k c_i^* c_k b_k \delta_{ik}$$

$$\langle B \rangle = \sum_i |c_i|^2 b_i \tag{7.69}$$

¿Cómo interpretamos la Ecuación (7.69)? Hemos postulado en la Sección 3.3 que los valores propios de un operador son los únicos resultados posibles que podemos obtener cuando medimos la propiedad que representa el operador. En cualquier medida de B, obtenemos uno de los valores b_i (suponiendo que no hay error experimental). Recordemos ahora la Ecuación (3.81):

$$\langle B \rangle = \sum_{b_i} P_{b_i} b_i \tag{7.70}$$

donde P_{b_i} es la probabilidad de obtener el valor b_i en una medida de B. La suma en la Ecuación (7.70) se extiende a los valores propios b_i diferentes, mientras que la suma en la Ecuación (7.69) se extiende a las diferentes funciones propias g_i, ya que el desarrollo (7.65) se hace en términos de las funciones g_i. Si solamente hay una función propia independiente para cada valor propio, entonces la suma sobre las funciones propias es la misma que la suma sobre los valores propios, y comparando las Ecuaciones (7.70) y (7.69), obtenemos que cuando los valores propios de $\hat{B}$ son no degenerados, la cantidad $|c_i|^2$ da la probabilidad de obtener el valor propio b_i en una medida de la propiedad B. Nótese que la suma de todos los valores $|c_i|^2$ es igual a la unidad, como debe ocurrir, ya que son probabilidades [Ecuación (7.68)]. Supongamos que el valor propio b_i es degenerado. Según la Ecuación (7.70), P_{b_i} viene dada por la cantidad que multiplica a b_i. Cuando hay degeneración, el valor propio b_i aparece en más de un término de la Ecuación (7.69), así que la probabilidad P_{b_i} de obtener el valor b_i en una medida, se obtiene sumando los valores de $|c_i|^2$ correspondientes a las funciones propias que tienen el mismo valor propio b_i. Hemos demostrado que:

TEOREMA 8. Si b_m es un valor propio no degenerado del operador $\hat{B}$, y g_m es la correspondiente función propia normalizada ($\hat{B}g_m = b_m g_m$), entonces, cuando se mide la propiedad B en un sistema mecanocuántico cuya función de estado en el instante de la medida es Ψ, la probabilidad de obtener el resultado b_m viene dada por $|c_m|^2$, donde c_m es el coeficiente de g_m del desarrollo $\Psi = \sum_i c_i g_i$. Si el valor propio b_m es degenerado, la probabilidad de obtener b_m cuando se mide B se calcula sumando los valores de $|c_i|^2$ en las funciones propias cuyo valor propio es b_m.

¿Cuándo puede predecirse con toda certeza el resultado de una medida de B? Podemos hacerlo cuando los coeficientes del desarrollo $\Psi = \sum_i c_i g_i$ valen todos cero salvo uno; es decir, cuando $c_i = 0$ para todo $i \neq k$ y $c_k \neq 0$. En este caso, la Ecuación (7.68) proporciona $|c_k|^2 = 1$, y podemos asegurar que el resultado será b_k. La función de estado $\Psi = \sum_i c_i g_i$ se reduce, además, a $\Psi = g_k$. Cuando Ψ es una función propia de $\hat{B}$ con valor propio b_k, se obtiene, con toda seguridad, el valor b_k en una medida de la propiedad B.

El desarrollo $\Psi = \sum_i c_i g_i$ [Ecuación (7.65)] puede interpretarse como una expresión del estado general del sistema Ψ en forma de *superposición* de los estados propios g_i del operador $\hat{B}$. Cada estado propio g_i corresponde al valor b_i de la propiedad B. El grado en el que cualquier función propia g_i está presente en el desarrollo de Ψ, medido por $|c_i|^2$, determina la probabilidad de obtener el valor b_i en una medida de B.

¿Cómo calculamos los coeficientes del desarrollo c_i para obtener las probabilidades $|c_i|^2$? Multiplicamos $\Psi = \sum_i c_i g_i$ por g_j^*, integramos en todo el espacio, y usamos la condición de ortonormalidad de las funciones propias del operador hermítico $\hat{B}$, para obtener

$$\int g_j^* \Psi \, d\tau = \sum_i c_i \int g_j^* g_i \, d\tau = \sum_i c_i \delta_{ij}$$

$$c_j = \int g_j^* \Psi \, d\tau = \langle g_j | \Psi \rangle \tag{7.71}$$

La probabilidad de obtener el valor propio no degenerado b_j en una medida de B es

$$|c_j|^2 = \left| \int g_j^* \Psi \, d\tau \right|^2 = |\langle g_j | \Psi \rangle|^2 \tag{7.72}$$

donde $\hat{B}g_j = b_j g_j$. La cantidad $\langle g_j | \Psi \rangle$ se denomina ***amplitud de probabilidad.***

Así pues, si conocemos el estado de un sistema, especificado por la función de estado Ψ, podemos usar la Ecuación (7.72) para predecir las probabilidades de los diferentes resultados de una medida de cualquier propiedad B. La determinación de las funciones propias g_j y de los valores propios b_j del operador $\hat{B}$, es un problema matemático.

Para determinar experimentalmente la probabilidad de encontrar el valor b_j en una medida de B, tomamos un gran número n de sistemas idénticos no interaccionantes, cada uno de ellos en el mismo estado Ψ, y medimos B en cada sistema. Si n_j es el número de medidas que dan b_j, entonces $P_{b_j} = n_j/n = |\langle g_j | \Psi \rangle|^2$.

Podemos volver a enunciar la primera parte del Teorema 8 como:

> **TEOREMA 9.** Si se mide la propiedad B en un sistema mecanocuántico cuya función de estado en el instante de la medida es Ψ, entonces la probabilidad de encontrar el valor propio de $\hat{B}$ no degenerado b_j es $|\langle g_j | \Psi \rangle|^2$, donde g_j es la función propia normalizada correspondiente al valor propio b_j.

La integral $\langle g_j | \Psi \rangle = \int g_j^* \Psi d\tau$ tendrá un valor absoluto apreciable si las funciones normalizadas g_j y Ψ se parecen mucho, y tienen, por tanto, magnitudes similares en cada región del espacio. Si g_j y Ψ no se parecen, entonces en las regiones donde g_j tome valores elevados, Ψ tomará valores pequeños (y viceversa), de modo que el producto $g_j^* \Psi$ tendrá siempre valores pequeños, y el valor absoluto de la integral $\int g_j^* \Psi d\tau$ será pequeño. La probabilidad $|\langle g_j | \Psi \rangle|^2$ de obtener b_j será entonces baja.

EJEMPLO Supongamos que medimos L_z para un electrón en un átomo de hidrógeno cuyo estado, en el instante en el que comienza la medida, es el $2p_x$. Dé los posibles resultados de la medida, y la probabilidad de encontrar cada uno de ellos.

De acuerdo con la Ecuación (6.118), tenemos

$$\Psi = \psi_{2p_x} = 2^{-1/2}\psi_{2p_1} + 2^{-1/2}\psi_{2p_{-1}}$$

Esta ecuación es un desarrollo de Ψ como una combinación lineal de las funciones propias de $\hat{L}_z$. Los únicos coeficientes diferentes de cero son los correspondientes a ψ_{2p_1} y $\psi_{2p_{-1}}$, que son las funciones propias de $\hat{L}_z$ con valores propios $\hbar$ y $-\hbar$, respectivamente. (Recordemos que los subíndices 1 y -1 dan el número cuántico m, y que los valores propios de $\hat{L}_z$ son $m\hbar$.) Usando el Teorema 8, tomamos los cuadrados de los valores absolutos de los coeficientes en el desarrollo de Ψ para obtener las probabilidades. Por tanto, la probabilidad de obtener $\hbar$ cuando se mide L_z es $|2^{-1/2}|^2 = 0.5$, y la probabilidad de obtener $-\hbar$ es $|2^{-1/2}|^2 = 0.5$.

EJEMPLO Supongamos que se mide la energía E de una partícula en una caja de longitud l, y que en el momento en el que se hace la medida la partícula está en el estado no estacionario $\Psi = 30^{1/2} l^{-5/2} x(l - x)$ para $0 \leq x \leq l$. Dé los posibles resultados de la medida, y la probabilidad de encontrar cada uno de ellos.

Los posibles resultados vienen dados, de acuerdo con el postulado (c) de la Sección 3.9, por los valores propios del operador Hamiltoniano $\hat{H}$. Los valores propios del Hamiltoniano de la partícula en la caja son $E = n^2 h^2/8ml^2$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, y no son degenerados. Las probabilidades se obtienen desarrollando Ψ en términos de las funciones propias ψ_n de $\hat{H}$; es decir, escribiendo $\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n$, donde $\psi_n = (2/l)^{1/2} \mathrm{sen}\,(n\pi x/l)$. En el ejemplo que sigue a la Ecuación (7.41), desarrollamos la función $x(l - x)$ en términos de las funciones propias del Hamiltoniano de la partícula en la caja. La función de estado $30^{1/2} l^{-5/2} x(l - x)$ es igual a $x(l - x)$ multiplicada por la constante de normalización $30^{1/2} l^{-5/2}$. Los

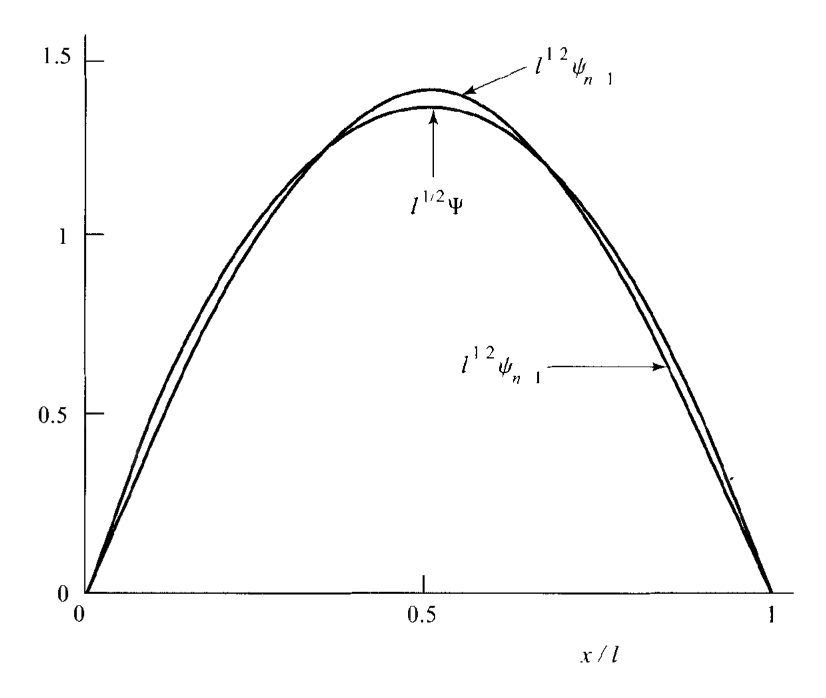


FIGURA 7.3 Gráficas de $\Psi = (30)^{1/2}l^{-5/2}x(l-x)$, y la función de onda $n = 1$ de la partícula en la caja.

coeficientes del desarrollo c_n pueden determinarse, por tanto, multiplicando los coeficientes a_n del ejemplo anterior por $30^{1/2}l^{-5/2}$. Obtenemos así

$$c_n = \frac{(240)^{1/2}}{n^3\pi^3}[1-(-1)^n]$$

La probabilidad P_{E_n} de encontrar el valor $E_n = n^2h^2/8ml^2$, es igual a $|c_n|^2$:

$$P_{E_n} = \frac{240}{n^6\pi^6}[1-(-1)^n]^2 \tag{7.73}$$

Las primeras probabilidades son

n	1	2	3	4	5
E_n	$h^2/8ml^2$	$4h^2/8ml^2$	$9h^2/8ml^2$	$16h^2/8ml^2$	$25h^2/8ml^2$
P_{E_n}	0,998555	0	0,001370	0	0,000064

La elevada probabilidad que se obtiene de encontrar la energía del estado fundamental $n = 1$, tiene que ver con el hecho de que la función de estado parabólica $30^{1/2}l^{-5/2}x(l-x)$ se parece mucho a la función de onda de la partícula en la caja con $n = 1$, dada por $(2/l)^{1/2}\text{sen}\,(\pi x/l)$ (Figura 7.3). Las probabilidades nulas para los estados $n = 2, 4, 6, \ldots$ se deben al hecho de que, si el origen se sitúa en el centro de la caja, la función de estado $\Psi = 30^{1/2}l^{-5/2}x(l-x)$ es una función par, mientras que las funciones de la partícula en la caja con $n = 2, 4, 6, \ldots$ son impares (Figura 2.3), y no pueden contribuir al desarrollo de Ψ, ya que la integral $\langle g_n|\Psi\rangle$ se anula cuando el integrando es impar.

Si la propiedad B tiene un rango continuo de valores propios (como en el caso, por ejemplo, de la posición; Sección 7.7), el sumatorio del desarrollo de Ψ (7.65) se reemplaza por una integral sobre los valores de b:

$$\Psi = \int c_b g_b(q)\, db \tag{7.74}$$

y $|\langle g_b(q)|\Psi\rangle|^2$ se interpreta como una densidad de probabilidad. La probabilidad entonces de encontrar un valor de B comprendido entre b y $b + db$ para el sistema en el estado Ψ, viene dada por

$$|\langle g_b(q)|\Psi(q,\, t)\rangle|^2 db \tag{7.75}$$

7.7 FUNCIONES PROPIAS DE POSICIÓN

En capítulos anteriores, hemos deducido, entre otras, las funciones propias del operador momento lineal y de los operadores momento angular. Podemos preguntamos, pues, ahora cuáles son las funciones propias del operador posición.

Tenemos

$$\hat{x} = x\cdot$$

Denotando las funciones propias de posición como $g_a(x)$, escribimos

$$x g_a(x) = a g_a(x) \tag{7.76}$$

donde a representa los posibles valores propios. Se sigue que

$$(x - a) g_a(x) = 0 \tag{7.77}$$

y de esta ecuación, concluimos que

$$g_a(x) = 0 \qquad \text{para } x \neq a \tag{7.78}$$

Además, puesto que una función propia que se anula en todos los puntos es inaceptable, tenemos

$$g_a(x) \neq 0 \qquad \text{para } x = a \tag{7.79}$$

Este resultado es lógico. Si la función de estado es una función propia de $\hat{x}$ con valor propio a; es decir, si $\Psi = g_a(x)$, entonces sabemos (Sección 7.6) que una medida de x dará ciertamente el valor a, y esto sólo puede ser así si la densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ vale cero para $x \neq a$, de acuerdo con la Ecuación (7.78).

Antes de considerar otras propiedades de $g_a(x)$, definimos la *función escalón de Heaviside H(x)* como (*véase* Figura 7.4)

$$\begin{aligned} H(x) &= 1 \qquad \text{para } x > 0 \\ H(x) &= 0 \qquad \text{para } x < 0 \\ H(x) &= \tfrac{1}{2} \qquad \text{para } x = 0 \end{aligned} \tag{7.80}$$

Definimos a continuación la ***función delta de Dirac*** $\delta(x)$ como la derivada de la función escalón de Heaviside:

$$\delta(x) = dH(x)/dx \tag{7.81}$$

De acuerdo con las Ecuaciones (7.80) y (7.81), tenemos (*véase* también Figura 7.4)

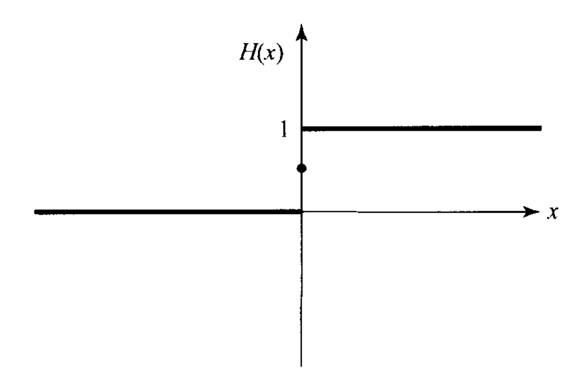


FIGURA 7.4 Función escalón de Heaviside.

$$\delta(x) = 0 \qquad \text{para } x \neq 0 \tag{7.82}$$

Ya que $H(x)$ da un salto repentino en $x = 0$, su derivada es infinita en el origen:

$$\delta(x) - \infty \qquad \text{para } x = 0 \tag{7.83}$$

Podemos generalizar más estas ecuaciones haciendo $x = t - a$ y cambiando el símbolo t por x. Las Ecuaciones (7.80) a (7.83) se reescriben entonces de la forma

$$H(x - a) = 1, \qquad x > a \tag{7.84}$$

$$H(x - a) = 0, \qquad x < a \tag{7.85}$$

$$H(x - a) = \tfrac{1}{2}, \qquad x = a \tag{7.86}$$

$$\delta(x - a) = dH(x - a)/dx \tag{7.87}$$

$$\delta(x - a) = 0, \quad x \neq a \quad \text{y} \quad \delta(x - a) = \infty, \quad x = a \tag{7.88}$$

Consideremos ahora la siguiente integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - a)\, dx$$

La evaluamos integrando por partes:

$$\int u\, dv = uv \quad \int v\, du$$

$$u = f(x), \qquad dv = \delta(x - a)\, dx$$

Usando la Ecuación (7.87), tenemos

$$du = f'(x)\, dx, \qquad v = H(x - a)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - a)\, dx = f(x)H(x - a)\Big|_{\infty}^{\infty} - \int_{\infty}^{\infty} H(x - a)f'(x)\, dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - a)\, dx = f(\infty) - \int_{-\infty}^{\infty} H(x - a)f'(x)\, dx \tag{7.89}$$

donde hemos usado las Ecuaciones (7.84) y (7.85). Puesto que $H(x-a)$ se anula para $x < a$, la Ecuación (7.89) se transforma en

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)\,dx = f(\infty) - \int_{a}^{\infty} H(x-a)f'(x)\,dx = f(\infty) - \int_{a}^{\infty} f'(x)\,dx = f(\infty) - f(x)\Big|_{a}^{\infty}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)\,dx = f(a) \tag{7.90}$$

Comparando la Ecuación (7.90) con $\sum_j c_j\delta_{ij} = c_i$, vemos que la función delta de Dirac juega el mismo papel en una integral que la delta de Kronecker en una suma. El caso especial de la Ecuación (7.90) con $f(x) = 1$ es

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\,dx = 1$$

Las propiedades de la función delta de Dirac dadas en la Ecuación (7.88) concuerdan con las propiedades de las funciones propias de posición $g_a(x)$ dadas en las Ecuaciones (7.78) y (7.79). Por tanto, probamos a hacer

$$g_a(x) = \delta(x-a) \tag{7.91}$$

Para comprobar la Ecuación (7.91), demostraremos que concuerda con el postulado de Born, que dice que $|\Psi(a,t)|^2da$ es la probabilidad de obtener un valor de x comprendido entre a y $a+da$ en una medida de la posición. De acuerdo con la Ecuación (7.75), esta probabilidad viene dada por

$$|\langle g_a(x)|\Psi(x,\,t)\rangle|^2da = \left|\int_{-\infty}^{\infty} g_a^*(x)\Psi(x,\,t)\,dt\right|^2 da \tag{7.92}$$

Usando las Ecuaciones (7.91) y (7.90) en (7.92), obtenemos

$$\left|\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a)\Psi(x,\,t)\,dx\right|^2 da = |\Psi(a,\,t)|^2\,da$$

lo que completa la demostración.

Puesto que la cantidad a en $\delta(x-a)$ puede tomar cualquier valor real, los valores propios de $\hat{x}$ forman un continuo: $-\infty < a < \infty$. Como ocurre generalmente con las funciones del continuo, $\delta(x-a)$ no es cuadráticamente integrable (Problema 7.40).

Resumiendo, las funciones propias y los valores propios de la posición son

$$\hat{x}\delta(x-a) = a\delta(x-a) \tag{7.93}$$

donde a es cualquier número real.

La función delta de Dirac es una función que no se comporta bien, y, consecuentemente, las manipulaciones que hemos realizado carecen de rigor, y harían estremecerse a cualquier matemático. Sin embargo, el uso de esta función delta puede justificarse sobre un base rigurosa, considerándola como el caso límite de una función que crece y se estrecha cada vez más en el origen (Figura 7.5).

7.8 POSTULADOS DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

En esta sección, resumimos los postulados de la mecánica cuántica introducidos en los capítulos anteriores.

Postulado 1. El estado de una sistema está descrito por una función Ψ de las coordenadas y del tiempo. Esta función, llamada función de estado o función de onda, contiene toda la información que es posible conocer acerca del sistema. Postulamos además que la función Ψ es monoevaluada, continua y cuadráticamente integrable. Para los estados del continuo, se omite el requerimiento de integrabilidad cuadrática.

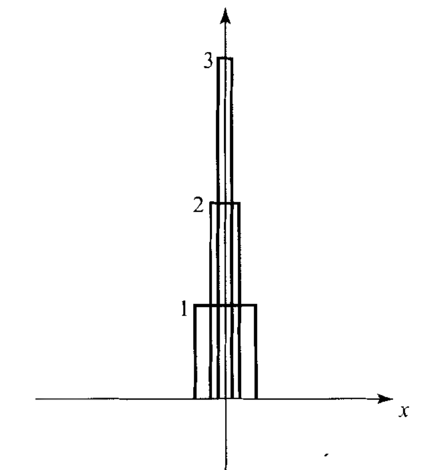


FIGURA 7.5 Funciones que aproximan $\delta(x)$ con precisión creciente. El área bajo cada curva es 1.

La denominación "función de onda" para Ψ no es, posiblemente, la mejor elección. Una onda física que se mueve en el espacio tridimensional es una función de las tres coordenadas espaciales y del tiempo. Sin embargo, para un sistema de n partículas, la función Ψ es una función de las $3n$ coordenadas espaciales y del tiempo. Así pues, para un sistema de muchas partículas, no podemos interpretar Ψ como una especie de onda física. Es mejor entender la función de estado como una función a partir de la cual podemos calcular diferentes propiedades del sistema. La naturaleza de la información que contiene Ψ es el objeto del Postulado 5 y sus consecuencias.

Postulado 2. A todo observable físico le corresponde un operador hermítico lineal. Para encontrar este operador, escribimos la expresión mecanoclásica del observable en términos de las coordenadas cartesianas y de las correspondientes componentes del momento lineal, y a continuación reemplazamos cada coordenada x por el operador $x\cdot$, y cada componente del momento p_x por el operador $-i\hbar\partial/\partial x$.

Hemos visto en la Sección 7.2 que la restricción de que todos los operadores sean hermíticos proviene del requerimiento de que los valores medios de las magnitudes físicas sean números reales. El requerimiento de linealidad está íntimamente ligado con la superposición de estados discutida en la Sección 7.6. En la deducción que hemos hecho de la Ecuación (7.69) para el valor medio de una propiedad B para un estado que se desarrolla como una superposición de las funciones propias de $\hat{B}$, la linealidad de $\hat{B}$ juega un papel clave.

Cuando una magnitud física clásica contiene el producto de una coordenada cartesiana y su momento conjugado, tropezamos con el problema de la no conmutatividad al construir el operador mecanocuántico correcto. Se han propuesto diferentes reglas para tratar este caso. *Véase* J.R. Shewell, *Am. J. Phys.*, **27**, 16 (1959); E.H. Kerner y W.G. Sutcliffe, *J. Math. Phys.*, **11**, 391 (1970).

La determinación de operadores mecanocuánticos en coordenadas no cartesianas es complicada. *Véase* K. Simon, *Am. J. Phys.*, **33**, 60 (1965); G.R. Gruber, *Found.Phys.*, 1, 227 (1971).

Postulado 3. Los únicos valores posibles que pueden obtenerse en las medidas del observable físico B son los valores propios b_i de la ecuación $\hat{B}g_i = b_i g_i$, donde $\hat{B}$ es el operador correspondiente al observable B. Es preciso que las funciones propias g_i se comporten bien.

Nuestro interés se centra fundamentalmente en los niveles de energía de los átomos y las moléculas. Estos niveles vienen dados por los valores propios del operador Hamiltoniano $\hat{H}$. La ecuación de valores propios para $\hat{H}$, $\hat{H}\psi = E\psi$, es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Sin embargo, para encontrar los valores posibles de cualquier propiedad es necesario resolver una ecuación de valores propios.

> ***Postulado 4.*** Si $\hat{B}$ es cualquier operador hermítico lineal que representa a un observable físico, entonces las funciones propias g_i de $\hat{B}$ forman un conjunto completo.

Este postulado es más matemático que físico. Como no hay una demostración matemática (salvo en varios casos espaciales) de que las funciones propias de un operador hermítico lineal formen un conjunto completo, debemos suponerlo. El Postulado 4 nos permite desarrollar la función de onda de cualquier estado como una superposición de las funciones propias ortonormales de cualquier operador mecanocuántico:

$$\Psi = \sum_i c_i g_i = \sum_i |g_i\rangle\langle g_i|\Psi\rangle \tag{7.94}$$

> ***Postulado 5.*** Si $\Psi(q,t)$ es la función de estado normalizada de un sistema al tiempo t, entonces el valor medio de un observable físico B en el instante t es
>
> $$\langle B\rangle = \int \Psi^* \hat{B}\Psi\, d\tau \qquad \textbf{(7.95)*}$$

La definición del valor medio mecanocuántico se dió en la Sección 3.7, y no debe confundirse con el promedio temporal empleado en mecánica clásica.

Usando los Postulados 4 y 5, hemos demostrado en la Sección 7.6 que la probabilidad de obtener el valor propio b_i en una medida de B viene dada por $P_{b_i} = |\int g_i^* \Psi d\tau|^2 = |\langle g_i|\Psi\rangle|^2$, donde $\hat{B}g_i = b_i g_i$. Si la función de estado resulta ser una de las funciones propias de $\hat{B}$ (es decir, si $\Psi = g_k$), entonces P_{b_i} se convierte en $P_{b_i} = |\int g_j^* g_k d\tau|^2 = |\delta_{ik}|^2 = \delta_{ik}$, donde se ha utilizado la condición de ortonormalidad de las funciones propias del operador hermítico $\hat{B}$. Cuando $\Psi = g_k$, obtenemos con toda certeza el valor b_k en una medida de B.

> ***Postulado 6.*** La evolución temporal del estado de un sistema mecanocuántico no perturbado viene dado por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo
>
> $$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \qquad \textbf{(7.96)*}$$
>
> donde $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano (es decir el operador energía) del sistema.

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es una ecuación diferencial de primer orden en el tiempo, de forma que, como en mecánica clásica, el estado presente de un sistema no perturbado determina el estado futuro. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre en mecánica clásica, el conocimiento del estado en mecánica cuántica supone sólo el conocimiento de las *probabilidades* de los diferentes resultados posibles de la medida. Supongamos que tenemos varios sistemas no interactuantes idénticos, cada uno de ellos descrito por la misma función de estado $\Psi(t_0)$ al tiempo t_0. Si dejamos evolucionar cada sistema por si mismo, entonces la función de estado de cada sistema cambia de acuerdo con la Ecuación (7.96). Puesto que todos los sistemas tienen el

mismo Hamiltoniano, todos ellos tendrán la misma función de estado $\Psi(t_1)$ en cualquier instante posterior t_1. Sin embargo, supongamos que al tiempo t_2 efectuamos una medida de la propiedad B en cada sistema. Aunque todos ellos tengan la misma función de estado $\Psi(t_2)$ en el instante en el que empezamos a efectuar la medida, no obtendremos el mismo resultado en cada uno de ellos. En lugar de eso, obtendremos una colección de los valores posibles b_i, donde b_i son los valores propios de $\hat{B}$. El número relativo de veces que obtenemos cada valor b_i puede calcularse mediante las cantidades $|c_i|^2$, donde $\Psi(t_2) = \sum_i c_i g_i$, siendo g_i las funciones propias de $\hat{B}$.

Si el Hamiltoniano es independiente del tiempo, existe la posibilidad de que haya estados de energía definida E. Para estos estados, la función de onda debe cumplir

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{7.97}$$

y la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo se transforma en

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = E\psi$$

que, al integrar, proporciona $\Psi = Ae^{-iEt/\hbar}$, donde la "constante" de integración A es independiente del tiempo. La función Ψ depende de las coordenadas y del tiempo, de forma que A debe ser alguna función de las coordenadas que llamaremos $\psi(q)$. Tenemos entonces

$$\Psi(q,\, t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(q) \tag{7.98}$$

para un estado de energía constante. La función $\psi(q)$ satisface la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H}\psi(q) = E\psi(q)$$

lo que se deduce de las Ecuaciones (7.97) y (7.98). El factor $\exp(-iEt/\hbar)$ indica simplemente un cambio de la fase de la función de onda $\Psi(q,t)$ con el tiempo, y no tiene significado físico directo. Por ello, nos referimos normalmente a $\psi(q)$ como la "función de onda". El operador Hamiltoniano desempeña un papel único en mecánica cuántica, al aparecer en la ecuación dinámica fundamental: la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Los estados propios de $\hat{H}$ (conocidos como estados estacionarios) tienen la propiedad especial de que su densidad de probabilidad $|\Psi|^2$ es independiente del tiempo.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (7.96) puede escribirse de la forma $(i\hbar\partial/\partial t - \hat{H})\Psi = 0$. Puesto que el operador $i\hbar\partial/\partial t - \hat{H}$ es lineal, cualquier combinación lineal de soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es también solución de la misma. Por ejemplo, si el Hamiltoniano $\hat{H}$ es independiente del tiempo, entonces existen soluciones estacionarias $\Psi_n = e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(q)$ [Ecuación (7.98)] de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Cualquier combinación lineal

$$\Psi = \sum_n c_n\Psi_n = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}\psi_n(q) \tag{7.99}$$

donde los coeficientes c_n son constantes, es solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, aunque no sea una función propia de $\hat{H}$. Debido a la completitud de las funciones propias ψ_n, cualquier función de estado puede expresarse de la forma (7.99) si $\hat{H}$ es independiente del tiempo. (*Véase* también Sección 9.9.) La función de estado (7.99) representa un estado que no tiene una energía definida, de modo que cuando la medimos, la probabilidad de obtener el valor E_n viene dada por $|c_n e^{-iE_n t/\hbar}|^2 = |c_n|^2$.

Para obtener las constantes c_n de la Ecuación (7.99), escribimos esta ecuación al tiempo t_0 como $\Psi(q,t_0) = \sum_n c_n e^{-iE_n t_0/\hbar}\psi_n(q)$. Multiplicando por ψ_j^* e integrando sobre todo el espacio, obtenemos

$$\langle\psi_j(q)|\Psi(q,t_0)\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t_0/\hbar}\langle\psi_j|\psi_n\rangle = \sum_n c_n e^{-iE_n t_0/\hbar}\delta_{jn} = c_j e^{-iE_j t_0/\hbar}$$

de modo que $c_j = \langle\psi_j|\Psi(q,t_0)\rangle e^{-iE_j t_0/\hbar}$, y la Ecuación (7.99) queda como sigue

$$\Psi(q,\,t) = \sum_j \langle\psi_j(q)|\Psi(q,\,t_0)\rangle e^{-iE_j(t-t_0)/\hbar}\psi_j(q) \quad \text{si } \hat{H} \text{ es independiente de } t \tag{7.100}$$

donde $\hat{H}\psi_j = E_j\psi_j$, y las funciones ψ_j son ortonormales. La Ecuación (7.100) nos dice cómo determinar Ψ en cualquier instante de tiempo t, a partir de Ψ en el instante inicial t_0. Ésta es la solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo cuando el Hamiltoniano $\hat{H}$ es independiente de t. [La Ecuación (7.100) puede deducirse también directamente a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo; *véase* Problema 7.42.]

EJEMPLO Una partícula en una caja unidimensional de longitud l tiene un Hamiltoniano independiente del tiempo, y está descrita por la función de estado $\Psi = 2^{-1/2}\psi_1 + 2^{-1/2}\psi_2$ al tiempo $t = 0$, donde ψ_1 y ψ_2 son la funciones propias independientes del tiempo de la partícula en la caja [Ecuación (2.23)], con $n = 1$ y $n = 2$, respectivamente. (a) Determine la densidad de probabilidad en función del tiempo. (b) Demuestre que $|\Psi|^2$ oscila con un periodo $T = 8ml^2/3h$. (c) Utilice una hoja de cálculo o el Mathcad para representar $l|\Psi|^2$ respecto a x/l en los instantes de tiempo $jT/8$, donde $j = 0, 1, 2, \ldots, 8$.

(a) Puesto que $\hat{H}$ es independiente del tiempo, la función de estado Ψ en cualquier instante futuro viene dada por la Ecuación (7.99) con $c_1 = 2^{-1/2}$, $c_2 = 2^{-1/2}$, y los restantes coeficientes c iguales a cero. Por tanto,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1t/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\frac{\pi x}{l} + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_2t/\hbar}\left(\frac{2}{l}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\frac{2\pi x}{l} = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1t/\hbar}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_2t/\hbar}\psi_2$$

Obtenemos para la densidad de probabilidad (Problema 7.43)

$$\Psi^*\Psi = \tfrac{1}{2}\psi_1^2 + \tfrac{1}{2}\psi_2^2 + \psi_1\psi_2\cos\left[(E_2 - E_1)t/\hbar\right] \tag{7.101}$$

(b) La parte dependiente del tiempo de $|\Psi|^2$ viene dada por el factor coseno de la Ecuación (7.101): El periodo T es el tiempo que tarda el argumento de la función coseno en aumentar en 2π, de modo que $(E_2 - E_1)T/\hbar = 2\pi$, y $T = 2\pi\hbar/(E_2 - E_1) = 8ml^2/3h$, ya que $E_n = n^2h^2/8ml^2$. (c) Utilizando la Ecuación (7.101) y las expresiones para ψ_1 y ψ_2, y $T = 2\pi\hbar/(E_2 - E_1)$, obtenemos

$$l|\Psi|^2 = \operatorname{sen}^2(\pi x_r) + \operatorname{sen}^2(2\pi x_r) + 2\operatorname{sen}(\pi x_r)\operatorname{sen}(2\pi x_r)\cos(2\pi t/T) \tag{7.102}$$

donde $x_r \equiv x/l$. Con $t = jT/8$, pueden dibujarse fácilmente las gráficas para cada valor de j. Las gráficas muestran que el máximo de la densidad de probabilidad oscila entre las paredes de la caja. Usando el Mathcad, podemos generar una película en la que se muestra cómo cambia $|\Psi|^2$ con el tiempo (Problema 7.43).

La Ecuación (7.99) con los coeficientes c_n constantes, es la solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo cuando $\hat{H}$ es independiente del tiempo. Para un sistema sobre el que actúa una fuerza externa dependiente del tiempo, el Hamiltoniano contiene una parte dependiente del tiempo: $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t)$, donde $\hat{H}^0$ es el Hamiltoniano del sistema en ausencia de la fuerza externa, y $\hat{H}'(t)$ es la energía potencial de interacción del sistema correspondiente a la fuerza externa. En este caso, podemos utilizar las funciones propias estacionarias de $\hat{H}^0$ para desarrollar la función de estado Ψ de la forma dada por la Ecuación (7.99), si bien ahora los coeficientes c_n dependen de t. Un ejemplo es un átomo o molécula expuestos al campo eléctrico dependiente del tiempo de la radiación electromagnética (luz): *véase* Sección 9.9.

¿Qué es lo que determina que un sistema esté en un estado estacionario, como el dado por la Ecuación (7.98), o en uno no estacionario, como el de la Ecuación (7.99)? La respuesta es que la

historia del sistema determina su estado presente. Por ejemplo, si tomamos un sistema que está en un estado estacionario y lo exponemos a la radiación, se demuestra mediante la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que el sistema pasa a un estado no estacionario por efecto de la radiación (*véase* Sección 9.9).

El lector puede preguntarse por la ausencia en la lista de postulados del postulado de Born, según el cual $|\Psi(x,t)|^2dx$ es la probabilidad de encontrar a la partícula entre x y $x+dx$. Este postulado, sin embargo, es una consecuencia del Postulado 5, como vamos a demostrar. La Ecuación (3.81) dice que $\langle B\rangle = \sum_b P_b b$, donde P_b es la probabilidad de encontrar el valor b en una medida de la propiedad B que toma valores discretos. La ecuación correspondiente a la variable continua x es $\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P(x)x dx$, donde $P(x)$ es la densidad de probabilidad de obtener diferentes valores de x. De acuerdo con el Postulado 5, tenemos $\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\hat{x}\Psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 x dx$. La comparación de estas dos expresiones para $\langle x\rangle$ muestra que $|\Psi|^2$ es la densidad de probabilidad $P(x)$.

En el Capítulo 10, se dan dos postulados mecanocuánticos adicionales relacionados con el espín y con el principio de Pauli.

7.9 MEDIDA E INTERPRETACIÓN DE LA MECÁNICA CUÁNTICA

En mecánica cuántica, la función de estado de un sistema puede cambiar de dos formas. [*Véase* E.P. Wigner, *Am. J. Phys.*, **31**, 6 (1963).] En primer lugar, hay un cambio con el tiempo causal y continuo dado por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.96). En segundo lugar, hay un cambio repentino, discontinuo, probabilístico, que ocurre cuando se hace la medida en el sistema. Este tipo de cambio no puede predecirse con certeza, ya que no podemos asegurar cuál va a ser el resultado de la medida. Solamente son predecibles las probabilidades dadas por la Ecuación (7.72). El cambio repentino de Ψ provocado por una medida se denomina *reducción* (o *colapso*) *de la función de onda. Una medida de la propiedad B que da el resultado b_k cambia la función de estado a g_k, la función propia de $\hat{B}$ cuyo valor propio es b_k.* (Si b_k es degenerado, Ψ cambia a una combinación lineal de funciones propias correspondientes a b_k.) La probabilidad de encontrar el valor propio no degenerado b_k viene dada, según la Ecuación (7.72) y el Teorema 9, por $|\langle g_k|\Psi\rangle|^2$, de modo que la cantidad $|\langle g_k|\Psi\rangle|^2$ es la probabilidad de que el sistema realice una transición desde el estado Ψ al estado g_k cuando se mide B.

Consideremos un ejemplo. Supongamos que al tiempo t medimos la posición de la partícula. Sea $\Psi(x,t_-)$ la función de estado de la partícula un instante antes de que efectuemos la medida (Figura 7.6a). Supongamos, además, que el resultado de la medida es que la partícula se encuentra en la pequeña región del espacio:

$$a < x < a + dx \qquad (7.103)$$

Nos preguntamos cuál es la función de estado $\Psi(x,t_+)$ un instante después de efectuar la medida. Para responder a esta pregunta, supongamos que hacemos una segunda medida de la posición en el instante de tiempo t_+. Como t_+ difiere del tiempo t de la primera medida en una cantidad infinitesimal, debemos encontrar que la partícula está todavía confinada en la región (7.103). Si la partícula se moviera una distancia finita en una cantidad infinitesimal de tiempo, tendría una velocidad infinita, lo cual es inaceptable. Puesto que $|\Psi(x,t_+)|^2$ es la densidad de probabilidad de encontrar los distintos valores de x, concluimos que $\Psi(x,t_+)$ debe ser cero fuera de la región (7.103), y que debe tener el aspecto que se muestra en la Figura 7.6b. Así pues, la medida de la posición al tiempo t ha provocado la reducción de una función Ψ extendida a todo el espacio, a una función que está localizada en la región (7.103). El cambio de $\Psi(x,t_-)$ a $\Psi(x,t_+)$ es un cambio probabilístico.

El proceso de medida es uno de los temas más controvertidos de la mecánica cuántica. No está claro cómo y en qué momento del proceso de medida se produce la reducción. Algunos físicos

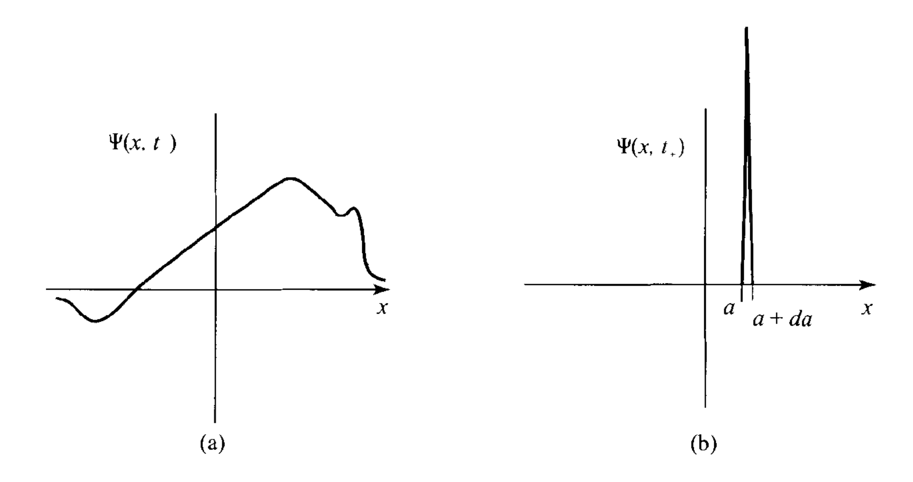


FIGURA 7.6 Reducción de la función de onda causada por la medida de la posición.

interpretan la reducción de Ψ como un postulado adicional de la mecánica cuántica, mientras que otros argumentan que es un teorema que se deriva de los otros postulados. Hay físicos que rechazan la idea de la reducción [*véase* M. Jammer, ***The Philosophy of Quantum Mechanics,*** Wiley, 1974, Sección 11.4; L.E. Ballentine, *Am. J. Phys.*, **55**, 785 (1987)]. Ballentine es partidario de la llamada interpretación del colectivo estadístico de la mecánica cuántica, dada por Einstein, en la que la función de onda no describe el estado del sistema (como en la interpretación ortodoxa) sino que proporciona una descripción estadística de un gran número de sistemas, todos ellos preparados en el mismo estado (un colectivo). En esta interpretación, no hay necesidad de que se produzca la reducción de la función de onda. [*Véase* L.E. Ballentine, *Am. J. Phys.*, **40**, 1763 (1972); *Rev. Mod. Phys.*, **42**, 358 (1970)]. La interpretación del colectivo estadístico presenta muchos problemas serios [*véase* Whitaker, páginas 213-217; D. Home y M.A.B. Whitaker, *Phys. Rep.*, **210**, 223 (1992); Problema 10.3], y ha sido ampliamente rechazada.

"Para la mayoría de los físicos, el problema de encontrar una teoría cuántica de la medida consistente y plausible está todavía sin resolver...La gran diversidad de opiniones... acerca de las medidas cuánticas... [es] un reflejo de la falta de acuerdo fundamental en lo que respecta a la interpretación de la mecánica cuántica como un todo". (M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics,* páginas 519, 521.)

La naturaleza probabilística de la mecánica cuántica ha dado que pensar a muchos físicos eminentes, como Einstein, de Broglie y Schrödinger. Estos y otros físicos han sugerido que la mecánica cuántica no puede suministrar una descripción completa de la realidad física. Las leyes probabilísticas de la mecánica cuántica serían más bien un reflejo de leyes deterministas que operan a un nivel submecanocuántico, y que dependen de ciertas "variables ocultas". Bohm da una analogía con el movimiento browniano de una partícula de polvo en el aire. La partícula sufre fluctuaciones aleatorias de la posición, y su movimiento no está completamente determinado por su posición y su velocidad. Desde luego, el movimiento browniano es el resultado de las colisiones con las moléculas del gas, y está determinado por variables definidas al nivel del movimiento molecular. Análogamente, los movimientos de los electrones podrían estar determinados por variables ocultas definidas a un nivel submecanocuántico. La interpretación ortodoxa (llamada a menudo interpretación de Copenhague) de la mecánica cuántica, que fue desarrollada por Heisenberg y Bohr, niega la existencia de variables ocultas, y afirma que las leyes de la mecánica cuántica proporcionan una descripción completa de la realidad física. (Las teorías de las variables ocultas se discuten en F.J.

Belinfante, *A Survey of Hidden-Variables Theories*, Pergamon, 1973.)

En 1964, J.S. Bell demostró que, en ciertos experimentos que implican medidas de dos partículas ampliamente separadas que originalmente están en la misma región del espacio, cualquier posible teoría de variables ocultas local debe hacer predicciones diferentes de las de la mecánica cuántica (*véase* Ballentine, Capítulo 20). En una *teoría local*, dos sistemas muy alejados entre sí se comportan de forma independiente. Los resultados de tales experimentos concuerdan con las predicciones de la mecánica cuántica, lo que proporciona una evidencia muy fuerte a favor de ella, frente a las teorías deterministas locales de variables ocultas. Los experimentos no excluyen las teorías de variables ocultas no locales. Estos experimentos se describen en J.F. Clauser y A. Shimony, *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 1881 (1978); F.M. Pickin, *Adv. At. Mol. Phys.*, **14**, 281 (1978); B. Hiley, *New Scientist*, **85**, 746 (1980); A. Aspect *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 460 (1981); **49**, 91, 1804 (1982); A. Aspect, en *The Wave-Particle Dualism*, S. Diner *et al.* (eds), Reidel, 1984, pags. 377-390; B. Hiley, *New Scientist*, **97**, 17 (1983); A. Shimony, *Scientific American*, Jan. 1988, p. 46.

Análisis adicionales realizados por Bell y otros autores, muestran que los resultados de estos experimentos y las predicciones de la mecánica cuántica son incompatibles con una visión del mundo en la que se mantengan a la vez realismo y localidad. El realismo (también llamado objetividad) es la doctrina según la cual la realidad externa existe y tiene propiedades definidas, independientemente de si nosotros la observamos. La localidad excluye la acción a distancia instantánea, y afirma que cualquier influencia de un sistema sobre otro debe viajar a una velocidad inferior a la de la luz. Clauser y Shimony han afirmado que la mecánica cuántica conduce a la "filosóficamente sorprendente" conclusión de que debemos o "abandonar completamente la filosofía realista que defiende la mayoría de los científicos en activo, o revisar dramáticamente nuestro concepto del espacio-tiempo" para que sea posible "algún tipo de acción a distancia". (J.F. Clauser y A. Shimony, *Rep. Prog. Phys.*, **41**, 1881 (1978); *véase* también B. d'Espagnat, *Scientific American*, Nov. 1979, p. 158.)

La teoría cuántica predice, y los experimentos lo confirman, que cuando se hacen medidas de dos partículas separadas por una distancia ilimitada que previamente habían interaccionado, los resultados obtenidos en la medida realizada en una de las partículas dependen de los resultados obtenidos en la medida realizada en la otra, y dependen también de la propiedad que se mida en esta segunda partícula. Estas "misteriosas acciones a distancia" instantáneas (frase de Einstein) han dado lugar al comentario de un físico de que la "mecánica cuántica es magia" (D. Greenberger, citado en N.D. Mermin, *Physcis Today*, Abril 1985, p. 38).

La relación entre la mecánica cuántica y la mente ha sido objeto de muchas especulaciones. Wigner argumentó que la reducción de la función de onda tiene lugar cuando el resultado de la medida entra en la consciencia del observador, y, así, "el ser consciente debe tener un papel diferente en mecánica cuántica al del dispositivo de medida inanimado". Este científico creía probable que los seres conscientes obedeciesen leyes de la naturaleza diferentes de las de los objetos inanimados, y propuso que los científicos buscasen efectos inusuales de la conciencia actuando sobre la materia. [E.P. Wigner, "Remarks on the Mind-Body Question", en *The Scientist Speculates*, I.J. Good, ed., Capricorn, 1965, p. 284; *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **113**, 95 (1969); *Found. Phys.*, **1**, 35 (1970).

En 1952, Bohm (siguiendo una sugerencia hecha por de Broglie en 1927, según la cual la función de onda debe actuar como una onda piloto que guía el movimiento de la partícula) ideó una teoría de variables ocultas determinista no local que predice los mismos resultados experimentales que la mecánica cuántica [D. Bohm, *Phys. Rev.*, **85**, 166, 180 (1952)]. En la teoría de Bohm, una partícula en un instante de tiempo dado posee una posición definida y un momento también definido (aunque estas magnitudes no son observables), y viaja sobre una trayectoria definida. La partícula también posee una función de onda Ψ, cuyo desarrollo temporal obedece la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. La función de onda en esta teoría es un entidad física real que determina el movimiento de la partícula. Si tenemos una partícula en una posición particular, con una función

de onda particular en un instante de tiempo particular t, la teoría de Bohm postula cierta ecuación que permite calcular la velocidad de la partícula en dicho instante de tiempo a partir de su función de onda y de su posición. Conociendo la velocidad y la posición al tiempo t, podemos obtener la posición al tiempo $t + dt$, y entonces usar la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para determinar la función de onda en $t + dt$. A continuación, calculamos la velocidad en $t + dt$ a partir de la posición y de la función de onda en $t + dt$, y repetimos todo el proceso sucesivamente. Se puede calcular, por tanto, la trayectoria a partir de la posición inicial y de la función de onda (suponiendo que se conoce la energía potencial). En la teoría de Bohm, la posición de la partícula obedece a una ecuación como la segunda ley de Newton $md^2x/dt^2 = -\partial V/\partial x$ [Ecuaciones (1.8) y (1.12)], en la que la energía potencial V se reemplaza por $V + Q$, donde Q es un potencial mecanocuántico que se calcula a partir de la función de onda. En la teoría de Bohm, no tiene lugar el colapso de la función de onda. La interacción del sistema con el aparato de medida sigue, en lugar de ello, las ecuaciones de la teoría de Bohm, si bien dicha interacción hace que el sistema evolucione, después de la medida, como lo haría si la función de onda se hubiese colapsado.

El trabajo de Bohm fue ampliamente ignorado durante muchos años debido, en parte, a que el eminente matemático von Neumann había publicado en 1932 una prueba de que era imposible que cualquier teoría de variables ocultas determinista reprodujese los mismos resultados experimentales que la mecánica cuántica. En 1966, Bell demostró que esta "prueba" contenía un supuesto injustificado, y que era, por tanto, incorrecta. En los años siguientes aumentó el interés por la teoría de Bohm. Para profundizar en dicha teoría, *véase* D.Z. Albert, *Quantum Mechanics and Experience*, Harvard Univ. Press, 1992, Capítulo 7; *Whitaker*, Capítulo 7; P. Holland, *The Quantum Theory of Motion*, Cambridge Univ. Press, 1993; D. Bohm y B.J. Hiley, *The Undivided Universe*, Routledge, 1992; D.Z. Albert, *Scientific American*. May 1994, p. 58.

Aunque las predicciones experimentales de la mecánica cuántica no son discutibles, su interpretación conceptual sigue siendo todavía objeto de un encendido debate. Algunas referencia bibliográficas excelentes con comentarios sobre el tema son: B.S. DeWitt y R.N. Graham, *Am. J. Phys.*, **39**, 724 (1971); L.E. Ballentine, *Am. J. Phys.*, **55**, 785 (1987). *Véase* también B. d'Espagnat, *Conceptual Foundations of Quantum Mechanics*, 2^a ed., Benjamin, 1976; M. Jammer, *The Philosophy of Quantum Mechanics*, Wiley, 1974; *Whitaker*, Capítulo 8; P. Yam, *Scientific American*, Junio 1997, p. 124.

7.10 MATRICES

El álgebra matricial es la herramienta matemática fundamental que se utiliza en la actualidad para realizar cálculos mecanocuánticos de moléculas. Las matrices proporcionan también una forma conveniente de formular gran parte de la teoría mecanocuántica. En esta sección, hacemos por tanto una introducción a la teoría de las matrices. Los métodos matriciales se utilizarán en posteriores capítulos, si bien este libro se ha escrito de manera que el material sobre matrices pueda omitirse si no hay tiempo para tratarlo.

Una ***matriz*** es una ordenación rectangular de números. Los números que componen una matriz se llaman ***elementos de matriz***. Sea **A** una matriz con m filas y n columnas, y denotemos mediante a_{ij} ($i = 1, 2, \ldots, m$, y $j = 1, 2, \ldots, n$) al elemento de la fila i y la columna j. Tenemos entonces

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix}$$

y se dice que **A** es una matriz de m filas por n columnas. La matriz **A** no debe confundirse con un

determinante (Sección 8.3). Una matriz no tiene porque ser cuadrada, y no es igual a un número.

Una ***matriz fila*** (también llamada ***vector fila***) es una matriz que tiene una sola fila. Una ***matriz columna*** (también llamada ***vector columna***) es una matriz que tiene una sola columna.

Dos matrices **R** y **S** son iguales si tienen el mismo número de filas y columnas, y si los elementos correspondientes de las dos matrices son iguales. Si **R** = **S**, entonces $r_{ij} = s_{ij}$ para $i = 1, 2, \ldots, m$ y $j = 1, 2, \ldots, n$, donde m y n son las dimensiones de **R** y **S**. Una ecuación matricial es, por tanto, equivalente a mn ecuaciones escalares.

La ***suma*** de dos matrices **A** y **B** se define como la matriz que se obtiene cuando se suman los elementos correspondientes de **A** y **B**; la suma está definida solamente si **A** y **B** tienen las mismas dimensiones. Si $\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, entonces tenemos las mn ecuaciones escalares $c_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$ para $i = 1, 2, \ldots, m$ y $j = 1, 2, \ldots, n$.

$$\text{Si} \quad \mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}, \quad \text{entonces} \quad c_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \qquad \textbf{(7.104)*}$$

El producto del escalar k por la matriz **A** se define como la matriz que se obtiene cuando se multiplican todos los elementos de **A** por k.

$$\text{Si} \quad \mathbf{D} - k\mathbf{A}, \quad \text{entonces} \quad d_{ij} = ka_{ij} \qquad \textbf{(7.105)*}$$

Si **A** es una matriz m por n y **B** es una matriz n por p, la ***matriz producto*** $\mathbf{C} = \mathbf{AB}$ se define como la matriz m por p cuyos elementos son

$$c_{ij} \equiv a_{i1}b_{1j} + a_{i2}b_{2j} + \cdots + a_{in}b_{nj} = \sum_{k-1}^{n} a_{ik}b_{kj} \qquad \textbf{(7.106)*}$$

Para calcular c_{ij} tomamos la fila i de la matriz **A** (cuyos elementos son $a_{i1}, a_{i2}, \ldots, a_{in}$), multiplicamos cada elemento de esta fila por el correspondiente elemento de la columna j de **B** (cuyos elementos son $b_{1j}, b_{2j}, \ldots, b_{nj}$), y sumamos los n productos. Por ejemplo, supongamos que tenemos las matrices

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -1 & 3 & \frac{1}{2} \\ 0 & 4 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 2 & 5 & 6 \\ -8 & 3 & 10 \end{pmatrix}$$

El número de columnas de **A** es igual al número de filas de **B**, de modo que el producto matricial **AB** está definido. **AB** es el producto de la matriz 2 por 3 **A** y la matriz 3 por 3 **B**, por lo que $\mathbf{C} \equiv \mathbf{AB}$ es una matriz 2 por 3. El elemento c_{21} se obtiene a partir de la segunda fila de **A** y la primera columna de **B** como sigue: $c_{21} = 0(1) + 4(2) + 1(-8) = 0$. Calculando los restantes elementos, obtenemos

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 1 & 16\frac{1}{2} & 25 \\ 0 & 23 & 34 \end{pmatrix}$$

La multiplicación matricial no es conmutativa. Los productos **AB** y **BA** no son necesariamente iguales. (En el ejemplo anterior, el producto **BA** no está definido.) Puede demostrarse que la multiplicación de matrices es ***asociativa***; es decir, que $\mathbf{A}(\mathbf{BC}) = (\mathbf{AB})\mathbf{C}$, y ***distributiva***, o sea, que $\mathbf{A}(\mathbf{B} + \mathbf{C}) = \mathbf{AB} + \mathbf{AC}$, y $(\mathbf{B} + \mathbf{C})\mathbf{D} = \mathbf{BD} + \mathbf{CD}$. Una matriz con el mismo número de filas y columnas es una ***matriz cuadrada***. El ***orden*** de una matriz cuadrada es igual al número de filas.

Si **A** es una matriz cuadrada, su cuadrado, cubo, etc., se definen de la forma $\mathbf{A}^2 \equiv \mathbf{AA}$, $\mathbf{A}^3 \equiv \mathbf{AAA}, \cdots$.

Los elementos $a_{11}, a_{22}, \ldots, a_{nn}$ de una matriz cuadrada de orden n están en su ***diagonal principal***. Una ***matriz diagonal*** es una matriz cuadrada cuyos valores son todos cero, menos los de la diagonal principal.

La ***traza*** de una matriz cuadrada es la suma de los elementos de la diagonal principal. Si $\mathbf{A}$ es una matriz cuadrada de orden n, su traza es $\operatorname{Tr}\mathbf{A} = \sum_{i=1}^{n} a_{ii}$.

Una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son iguales a 1 se denomina ***matriz unidad*** o ***matriz identidad***. El elemento (i, j)−ésimo de una matriz unidad es la delta de Kronecker δ_{ij}, así que $(\mathbf{I})_{ij} = \delta_{ij}$, donde $\mathbf{I}$ es una matriz unidad. Por ejemplo, la matriz unidad de orden 3 es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Sea $\mathbf{B}$ una matriz cuadrada del mismo orden que la matriz unidad $\mathbf{I}$. El elemento (i, j)−ésimo del producto $\mathbf{IB}$ viene dado, según la Ecuación (7.106), por $(\mathbf{IB})_{ij} = \sum_k (\mathbf{I})_{ik} b_{kj} = \sum_k \delta_{ik} b_{kj} = b_{ij}$. Puesto que los elementos (i, j)−ésimos de las matrices $\mathbf{IB}$ y $\mathbf{B}$ son iguales para todos los valores de i y j, tenemos $\mathbf{IB} = \mathbf{B}$. De modo similar, encontramos que $\mathbf{BI} = \mathbf{B}$. La multiplicación por la matriz unidad no produce pues ningún efecto.

La mayoría de las matrices en mecánica cuántica son matrices cuadradas o matrices fila y columna.

Matrices y mecánica cuántica. En la Sección 7.1 hemos llamado a la integral $\int f_i^* \hat{A} f_j d\tau$ elemento de matriz de $\hat{A}$. Vamos a justificar ahora este nombre mostrando que dichas integrales satisfacen las reglas del álgebra matricial. Sean las funciones $f_1, f_2, \ldots$ un conjunto ortonormal completo, y denotemos dicho conjunto mediante el símbolo $\{f_i\}$. Los números $A_{ij} \equiv \langle f_i|\hat{A}|f_j\rangle \equiv \int f_i^* \hat{A} f_j d\tau$ se denominan ***elementos de matriz del operador lineal*** $\hat{A}$ ***en la base*** $\{f_i\}$. La matriz cuadrada

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle f_1|\hat{A}|f_1\rangle & \langle f_1|\hat{A}|f_2\rangle & \cdots \\ \langle f_2|\hat{A}|f_1\rangle & \langle f_2|\hat{A}|f_2\rangle & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix} \tag{7.107}$$

es la ***matriz representativa***, o ***representación matricial***, del operador lineal $\hat{A}$ en la ***base*** $\{f_i\}$. Puesto que el conjunto $\{f_i\}$ está formado normalmente por un número infinito de funciones, $\mathbf{A}$ es una matriz de orden infinito.

Consideremos la suma de elementos de matriz integrales. Supongamos que $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$. Un elemento de matriz típico de $\hat{C}$ en la base $\{f_i\}$ es

$$C_{ij} = \langle f_i|\hat{C}|f_j\rangle = \langle f_i|\hat{A} + \hat{B}|f_j\rangle = \int f_i^*(\hat{A} + \hat{B}) f_j \, d\tau$$

$$= \int f_i^* \hat{A} f_j \, d\tau + \int f_i^* \hat{B} f_j \, d\tau = A_{ij} + B_{ij}$$

Así pues, si $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, entonces $C_{ij} = A_{ij} + B_{ij}$, que es precisamente la regla (7.104) para la suma de matrices. Por tanto, si $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, entonces $\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, donde $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ y $\mathbf{C}$ son las representaciones matriciales de los operadores $\hat{A}$, $\hat{B}$ y $\hat{C}$.

De un modo análogo, si $\hat{D} = k\hat{C}$, entonces tenemos (Problema 7.50) $D_{ij} = kC_{ij}$, que es la regla de la multiplicación de una matriz por un escalar.

Finalmente, supongamos que $\hat{R} = \hat{S}\hat{T}$. Tenemos

$$R_{ij} = \int f_i^* \hat{R} f_j \, d\tau = \int f_i^* \hat{S}\hat{T} f_j \, d\tau \tag{7.108}$$

La función $\hat{T}f_j$ puede desarrollarse en términos del conjunto ortonormal completo $\{f_i\}$ como [Ecuación (7.41)]:

$$\hat{T}f_j = \sum_k c_k f_k = \sum_k \langle f_k|\hat{T}f_j\rangle f_k = \sum_k \langle f_k|\hat{T}|f_j\rangle f_k - \sum_k T_{kj} f_k$$

y R_{ij} se transforma en

$$R_{ij} = \int f_i^* \hat{S} \sum_k T_{kj} f_k \, d\tau - \sum_k \int f_i^* \hat{S} f_k \, d\tau T_{kj} = \sum_k S_{ik} T_{kj} \qquad (7.109)$$

La ecuación $R_{ij} = \sum_k S_{ik}T_{kj}$ es la regla (7.106) de la multiplicación matricial. Por tanto, si $\hat{R} = \hat{S}\hat{T}$, entonces $\mathbf{R} = \mathbf{ST}$.

Hemos demostrado que *las matrices que representan operadores lineales en un conjunto de base ortonormal completo satisfacen las mismas ecuaciones que los operadores.*

Combinando las Ecuaciones (7.108) y (7.109) obtenemos la útil regla de la suma

$$\sum_k \langle i|\hat{S}|k\rangle\langle k|\hat{T}|j\rangle = \langle i|\hat{S}\hat{T}|j\rangle \qquad (7.110)$$

Supongamos que el conjunto de funciones de base $\{f_i\}$ se escoge de manera que sea el conjunto ortonormal completo de funciones propias g_i del operador $\hat{A}$, de modo que $\hat{A}g_i = a_i g_i$. El elemento de matriz A_{ij} viene dado, entonces, por

$$A_{ij} = \langle g_i|\hat{A}|g_j\rangle = \langle g_i|\hat{A}g_j\rangle = \langle g_i|a_j g_j\rangle = a_j\langle g_i|g_j\rangle = a_j\delta_{ij}$$

La matriz que representa al operador $\hat{A}$ en la base de funciones propias ortonormales del mismo operador es, pues, una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son los valores propios de $\hat{A}$. Puede demostrarse también el enunciado inverso (Problema 7.48); es decir, que, si la matriz que representa al operador $\hat{A}$ en un conjunto de base ortogonal completo es una matriz diagonal, entonces las funciones de base son funciones propias de $\hat{A}$, y los elementos de matriz diagonales son los valores propios de $\hat{A}$.

Hemos utilizado una base ortonormal completa $\{f_i\}$ para representar el operador $\hat{A}$ mediante la matriz $\mathbf{A}$, definida por la Ecuación (7.107). La base $\{f_i\}$ puede usarse también para representar una función arbitraria u como sigue. Desarrollamos u en términos del conjunto completo $\{f_i\}$, de acuerdo con $u = \sum_i u_i f_i$, donde los coeficientes del desarrollo u_i son números, no funciones, dados según la Ecuación (7.40) por $u_i = \langle f_i|u\rangle$. El conjunto de coeficientes del desarrollo $u_1, u_2, \ldots$ está formado por una matriz columna (vector columna) que llamamos $\mathbf{u}$, y se dice que $\mathbf{u}$ es la ***representación*** matricial (vectorial) de la función u en la base $\{f_i\}$. Si $\hat{A}u = w$, donde w es otra función, entonces puede demostrarse (Problema 7.49) que $\mathbf{Au} = \mathbf{w}$, donde $\mathbf{A}$, $\mathbf{u}$ y $\mathbf{w}$ son las representaciones matriciales de $\hat{A}$, u y w en la base $\{f_i\}$. Así pues, el efecto del operador lineal $\hat{A}$ sobre la función arbitraria u puede determinarse si se conoce la representación matricial $\mathbf{A}$ del operador $\hat{A}$. Por tanto, la matriz representativa $\mathbf{A}$ es equivalente al operador $\hat{A}$.

7.11 RESUMEN

Un operador mecanocuántico $\hat{A}$ que representa a un observable físico, debe ser hermítico, lo que significa que debe satisfacer la ecuación $\int f^* \hat{A}u \, d\tau = \int u(\hat{A}f)^* d\tau$ para cualesquiera funciones f y u que se comporten bien. Los valores propios de los operadores hermíticos son números reales. Para un operador hermítico, las funciones propias que corresponden a diferentes valores propios son ortogonales, y las funciones propias que corresponden a un valor propio degenerado pueden escogerse de manera que sean ortogonales.

Hemos postulado que las funciones propias g_i de cualquier operador hermítico que represente a un observable físico, forman un conjunto completo, de modo que cualquier función f que se comporte bien puede desarrollarse de la forma $f = \sum_k c_k g_k$, donde las funciones g_i son ortonormales, y donde $c_k = \int g_k^* f d\tau$.

Si dos operadores mecanocuánticos conmutan, entonces tienen un conjunto completo de funciones propias en común. A su vez, dos operadores mecanocuánticos que tienen un conjunto completo común de funciones propias conmutan.

Si la energía potencial V es una función par, las funciones de onda estacionarias pueden escogerse de manera que sean pares o impares.

Si se mide la propiedad B en un sistema cuya función de estado es Ψ, la probabilidad de encontrar el valor propio no degenerado b_i viene dada por $\langle g_i|\Psi\rangle|^2$, donde $\hat{B}g_i = b_i g_i$.

Los postulados de la mecánica cuántica se resumen en la Sección 7.8.

Las matrices son ordenaciones rectangulares de números, y cumplen las reglas (7.104) a (7.106) de la suma, la multipicación por un escalar, y la multiplicación. Si $\{f_i\}$ es un conjunto de funciones ortogonal y completo, entonces la matriz $\mathbf{A}$, con elementos $A_{mn} \equiv \langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle$, representa al operador lineal $\hat{A}$ en la base $\{f_i\}$. También, la matriz columna $\mathbf{u}$ con elementos u_i iguales a los coeficientes del desarrollo $u = \sum_i u_i f_i$, representa a la función u en la base $\{f_i\}$. Las matrices que representan a los operadores y a las funciones en una base dada satisfacen las mismas relaciones que los operadores y las funciones. Por ejemplo, si $\hat{C} = \hat{A} + \hat{B}$, $\hat{R} = \hat{S}\hat{T}$, y $w = \hat{A}u$, entonces $\mathbf{C} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$, $\mathbf{R} = \mathbf{ST}$, y $\mathbf{w} = \mathbf{Au}$.

PROBLEMAS

7.1 ¿Es $\langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle$ igual a $\langle f_m|\hat{A}f_n\rangle$?

7.2 Si c es una constante, ¿bajo qué condición $\langle cf_m|\hat{A}|f_n\rangle$ es igual a $\langle f_m|\hat{A}|cf_n\rangle$?

7.3 ¿Qué operador se demuestra que es hermítico mediante la ecuación $\langle m|n\rangle = \langle n|m\rangle^*$?

7.4 Sean $\hat{A}$ y $\hat{B}$ dos operadores hermíticos, y sea c una constante real. (a) Demuestre que $c\hat{A}$ es hermítico. (b) Demuestre que $\hat{A} + \hat{B}$ es hermítico.

7.5 (a) Demuestre que d^2/dx^2 y $\hat{T}_x$ son hermíticos, donde $\hat{T}_x \equiv -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$. (b) Demuestre que $\langle T_x\rangle = (\hbar^2/2m)\int |\partial\Psi/\partial x|^2 dx$. (c) Para un sistema de una partícula, ¿es $\langle T\rangle$ igual a $\langle T_x\rangle + \langle T_y\rangle + \langle T_z\rangle$?

7.6 ¿Cuáles de los siguientes operadores son hermíticos: d/dx, $i(d/dx)$, $4d^2/dx^2$, $i(d^2/dx^2)$?

7.7 Sea $\hat{A}$ un operador hermítico. Demuestre que $\langle A^2\rangle = \int |\hat{A}\psi|^2 d\tau$ y, por tanto, $\langle A^2\rangle \geq 0$. [Este resultado puede usarse para deducir la Ecuación (5.135) de una forma más rigurosa que la dada en el texto. De este modo, puesto que $\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$, tenemos $\langle M^2\rangle - \langle M_z^2\rangle = \langle M_x^2\rangle + \langle M_y^2\rangle$. Además, $\langle M^2\rangle = c$, $\langle M_z^2\rangle = b_k^2$, y, usando el teorema de este ejercicio tenemos que $\langle M_x^2\rangle \geq 0$, $\langle M_y^2\rangle \geq 0$, y, de aquí, $c - b_k^2 \geq 0$.]

7.8 Compruebe que el operador $\hat{L}_z$ es hermítico utilizando (a) coordenadas polares esféricas y (b) coordenadas cartesianas.

7.9 ¿Cuáles de los siguientes operadores satisface las condiciones que ha de cumplir un operador mecanocuántico para que represente una magnitud física: (a) $(\ )^{1/2}$; (b) d/dx; (c) d^2/dx^2; (d) $i(d/dx)$?

7.10 (a) Si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son operadores hermíticos, demuestre que su producto $\hat{A}\hat{B}$ es hermítico si, y sólo si, $\hat{A}$ y $\hat{B}$ conmutan. (b) Si $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son operadores hermíticos, demuestre que $\frac{1}{2}(\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A})$ es hermítico. (c) ¿Es hermítico el operador $\hat{x}\hat{p}_x$? (d) ¿Es hermítico el operador $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p}_x + \hat{p}_x\hat{x})$?

7.11 Explique por qué cada una de las siguientes integrales debe valer cero, siendo funciones hidrogenoides las que aparecen en ellas: (a) $\langle 2p_1|\hat{L}_z|3p_{-1}\rangle$; (b) $\langle 3p_0|\hat{L}_z|3p_0\rangle$.

7.12 (a) Complete los detalles de la determinación de los coeficientes a_n del desarrollo usado en el ejemplo de la Sección 7.3. (b) Escriba el valor del desarrollo de la función $x(l - x)$ en este ejemplo para $x = \frac{1}{2}l$, y utilice los cinco primeros términos diferentes de cero para obtener un valor aproximado de π^3.

(c) Calcule el porcentaje de error del desarrollo de $x(l-x)$ en $x = l/4$, incluyendo hasta los términos primero, tercero y quinto.

7.13 (a) Desarrolle la función $f(x) = -1$ para $0 \le x \le \frac{1}{2}l$, y $f(x) = 1$ para $\frac{1}{2}l < x \le l$ en términos de las funciones de onda de la partícula en la caja. (Como f es discontínua en $\frac{1}{2}l$, no puede esperarse que el desarrollo represente bien a la función f en este punto. Como f no satisface las condiciones límite de la partícula en la caja de que se anule en $x = 0$ y en $x = l$, el desarrollo no representará bien a f en dichos puntos, pero si lo hará en otros puntos diferentes.) (b) Calcule el porcentaje de error del desarrollo de la función en $x = l/4$, incluyendo hasta los términos primero, tercero y quinto.

7.14 Evalúe la integral $\langle f_m|\hat{H}|f_n\rangle$ si: (a) $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano del oscilador armónico, y f_m y f_n son las funciones de onda estacionarias del oscilador armónico con números cuánticos vibracionales m y n; (b) si $\hat{H}$ es el operador Hamiltoniano de la partícula en la caja, y f_m y f_n son las funciones de onda estacionarias de la partícula en la caja con números cuánticos m y n.

7.15 (a) Demuestre que las funciones hidrogenoides $2p_x$ y $2p_1$ no son ortogonales. (b) Utilice el procedimiento de Schmidt para construir combinaciones lineales de las funciones $2p_x$ y $2p_1$ que sean ortogonales. Normalice a continuación estas funciones. ¿De cuáles de los operadores $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$ son funciones propias las combinaciones lineales?

7.16 Extienda el método de ortogonalización de Schmidt al caso de degeneración triple.

7.17 Para el átomo hidrogenoide, tenemos $V = -Ze'^2(x^2+y^2+z^2)^{-1/2}$, de forma que la energía potencial es una función par de las coordenadas. (a) ¿Cuál es la paridad de ψ_{2s}? (b) ¿Cuál es la paridad de ψ_{2p_x}? (c) Considere la función $\psi_{2s} + \psi_{2p_x}$. ¿Es ésta una función propia de $\hat{H}$? ¿Tiene paridad definida?

7.18 Sea $\hat{\Pi}$ el operador paridad, y m un entero positivo. ¿Cuál es el operador $\hat{\Pi}^m$ si m es par? ¿Y si m es impar?

7.19 Sea $\hat{\Pi}$ el operador paridad, y sea $\psi_i(x)$ una función de onda normalizada del oscilador armónico. Definimos los elementos de matriz Π_{ij} como $\Pi_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \hat{\Pi} \psi_j \, dx$. Demuestre que $\Pi_{ij} = 0$ para $i \neq j$, y que $\Pi_{ii} = \pm 1$.

7.20 Sea $\hat{R}$ un operador lineal tal que $\hat{R}^n = \hat{1}$, donde n es un entero positivo y no hay ninguna potencia inferior de $\hat{R}$ que sea igual a $\hat{1}$. Determine los valores propios de $\hat{R}$.

7.21 Utilice consideraciones de paridad para determinar cuáles de las siguientes integrales deben anularse: (a) $\langle 2s|x|2p_x\rangle$; (b) $\langle 2s|x^2|2p_x\rangle$; (c) $\langle 2p_y|x|2p_x\rangle$. Las funciones que aparecen en estas integrales son funciones de onda hidrogenoides.

7.22 (a) Demuestre que el operador paridad es lineal. (b) Demuestre que el operador paridad es hermítico; es suficiente con la demostración en una dimensión.

7.23 (a) En coordenadas cartesianas, el operador paridad $\hat{\Pi}$ corresponde a la transformación de variables $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$. Demuestre que, en coordenadas esféricas, el operador paridad corresponde a la transformación $r \to r$, $\theta \to \pi - \theta$, $\phi \to \phi + \pi$. (b) Demuestre que $\hat{\Pi} e^{im\phi} = (-1)^m e^{im\phi}$. (c) Utilice la Ecuación (5.97) para demostrar que

$$\hat{\Pi} S_{l,m}(\theta) = (-1)^{l-|m|} S_{l,m}(\theta) = (-1)^{l-m} S_{l,m}(\theta)$$

(d) Combine los resultados de (b) y (c) para concluir que los armónicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ son funciones pares si l es impar, y funciones impares si l es impar.

7.24 Como el operador paridad es hermítico (Problema 7.22), dos funciones propias de $\hat{\Pi}$ que correspondan a valores propios diferentes deben ser ortogonales. Demuestre directamente que esto es así.

7.25 Considere la integral $\langle v_2|x|v_1\rangle$, cuyas funciones de onda son las del oscilador armónico unidimensional con números cuánticos v_2 y v_1. ¿Bajo qué condiciones nos permiten concluir las consideraciones de paridad que esta integral debe anularse? ¿Podría anularse esta integral además en otros casos? (Dicha integral es importante en el tratamiento de transiciones radiativas.)

7.26 Para un átomo de hidrógeno en un estado p, los posibles resultados de una medida de L_z son $-\hbar$, 0 y $\hbar$. Calcule las probabilidades de obtener estos resultados para cada una de las siguientes funciones de onda: (a) ψ_{2p_z}; (b) ψ_{2p_y}; (c) ψ_{2p_1}. Calcule entonces $\langle L_z\rangle$ para cada una de estas tres funciones de onda.

7.27 Suponga que en el instante de tiempo t', un átomo de hidrógeno está en un estado no estacionario con

$$\Psi = 6^{-1/2}(2p_1) - 2^{-1/2}i(2p_0) - 3^{-1/2}(3d_1)$$

Si se mide L_z en dicho instante, determine los posibles resultados de la medida, y calcule la probabilidad de obtener cada uno de dichos resultados.

7.28 Si se mide L^2 en un átomo de hidrógeno cuya función de estado es la del Problema 7.27, determine los posibles resultados y calcule sus probabilidades.

7.29 Si se mide E en un átomo de hidrógeno cuya función de estado es la del Problema 7.27, determine los posibles resultados y calcule sus probabilidades.

7.30 Obtenga $\langle L_z \rangle$ para el estado del Problema 7.27.

7.31 Suponga que una partícula en una caja de longitud l está en un estado no estacionario con $\Psi = 0$ para $x < 0$ y $x > l$, y

$$\Psi = \tfrac{1}{2} e^{-ih^2 t/8ml^2\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{\pi x}{l} + \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\, e^{i\pi} e^{-ih^2 t/2ml^2\hbar} \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{2\pi x}{l}$$

para $0 \le x \le l$. Si se mide la energía en el instante de tiempo t, determine los posibles resultados y calcule sus probabilidades.

7.32 Suponga que una partícula en una caja de longitud l está en el estado no estacionario $\Psi = (105/l^7)^{1/2} x^2(l - x)$ para $0 \le x \le l$, en el instante de tiempo en el que se mide la energía. Determine los posibles resultados y calcule sus probabilidades.

7.33 Utilice los resultados del último ejemplo de la Sección 7.6 para evaluar la suma $\sum_{m=0}^{\infty}[1/(2m+1)^6]$.

7.34 Una medida del módulo del momento angular orbital de una partícula da como resultado $2^{1/2}\hbar$. Si ahora de mide L_x, ¿cuáles son los resultados posibles?

7.35 Supongamos que en el instante de tiempo en el que se mide la energía del electrón de un átomo de hidrógeno, éste tiene por función de estado $\Psi = (27/\pi a^3)^{1/2} e^{-3r/a}$, (donde $a = \hbar^2/\mu e'^2$). Calcule la probabilidad de obtener el valor de la energía $-e'^2/2a$.

7.36 (a) Combine las Ecuaciones (2.30) y (3.33) para escribir la función de estado Ψ de una partícula libre en una dimensión. (b) Demuestre que esta función de estado Ψ es una combinación lineal de dos funciones propias de $\hat{p}_x$. ¿Cuáles son los valores propios de estas funciones propias? (c) Si se mide la componente del momento p_x de una partícula libre en una dimensión, determine los posibles resultados y calcule sus probabilidades.

7.37 (a) Demuestre que para una partícula en una caja unidimensional de longitud l, la probabilidad de obtener en una medida un valor de p_x comprendido entre p y $p + dp$ es

$$\frac{4|N|^2 s^2}{l(s^2 - b^2)^2}[1 - (-1)^n \cos bl]\, dp \tag{7.111}$$

donde $s \equiv n\pi l^{-1}$, y $b \equiv p\hbar^{-1}$. La constante N se calcula de forma que la integral entre menos infinito y más infinito de la Ecuación (7.111) valga la unidad. (b) Evalúe el resultado (7.111) para $p = \pm nh/2l$. [Para estos valores de p_x, el denominador de (7.111) es cero, y la probabilidad toma un valor muy grande pero finito.]

7.38 Determine (a) $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx$; (b) $\int_{-\infty}^{-1} \delta(x)dx$; (c) $\int_{-1}^{1} \delta(x)dx$; (d) $\int_1^2 f(x)\delta(x-3)dx$.

7.39 ¿Cual es el valor de $\int_0^{\infty} f(x)\delta(x)dx$?

7.40 Demuestre que $\int_{-\infty}^{\infty} |\delta(x-a)|^2 dx = \infty$.

7.41 Las funciones de la Figura 7.5 se aproximan a la función delta de Dirac. Dibuje las gráficas de las correspondientes funciones que se aproximan a la función escalón de Heaviside con precisión creciente.

7.42 La mecánica cuántica postula que el estado presente de un sistema sin perturbar determina su estado futuro. Considere el caso especial de un sistema con un Hamiltoniano independiente del tiempo $\hat{H}$. Suponga que se sabe que al tiempo t_0 la función de estado es $\Psi(x, t_0)$. Deduzca la Ecuación (7.100)

sustituyendo el desarrollo (7.65) con $g_i = \psi_i$ en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.96); multiplique el resultado por ψ_m^*, integre sobre todo el espacio, y despeje c_m.

7.43 Para el estado dependiente del tiempo de la partícula en la caja visto el ejemplo que sigue a la Ecuación (7.100), en el que Ψ en $t = 0$ es igual a $2^{-1/2}\psi_1 + 2^{-1/2}\psi_2$, (a) calcule el periodo T para un electrón en el interior de la caja cuya longitud es 2.00 Å; (b) compruebe la Ecuación (7.101) para $|\Psi|^2$; (c) utilice una hoja de cálculo o un programa como el Mathcad para representar $l|\Psi|^2$ en la Ecuación (7.102) para $t = jT/8$, con $j = 0, 1, \ldots, 8$; (d) utilice el Mathcad para generar una animación de $|\Psi|^2$ cuando cambia el tiempo.

7.44 Considere los estados dependientes de la partícula en la caja dados por $\Psi = 2^{-1/2}\psi_1 + 2^{-1/2}\psi_n$, donde $n \neq 1$. (a) Obtenga las ecuaciones equivalentes a la (7.101) y la (7.102) para $|\Psi|^2$ y $l|\Psi|^2$; (b) genere animaciones temporales de $|\Psi|^2$ para $n = 3$, $n = 4$, y $n = 5$. ¿Para qué valores de $n = 2, 3, 4, 5$ permanece $|\Psi|^2$ simétrica con respecto al punto medio de la caja cuando cambia t?

7.45 Para las matrices

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & -3 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 4 & 4 \end{pmatrix}$$

obtenga: (a) $\mathbf{AB}$; (b) $\mathbf{BA}$; (c) $\mathbf{A} + \mathbf{B}$; (d) $3\mathbf{A}$; (e) $\mathbf{A} - 4\mathbf{B}$.

7.46 Calcule los productos matriciales $\mathbf{CD}$ y $\mathbf{DC}$, donde

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 5 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \text{y} \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} i & 2 & 1 \end{pmatrix}$$

7.47 Obtenga la matriz que representa al operador unidad $\hat{1}$ en una base ortonormal completa.

7.48 Si $\{f_i\}$ es una base ortonormal completa tal que $\langle f_i|\hat{A}|f_j\rangle = a_i\delta_{ij}$ para todo i y j (es decir, la representación matricial de $\hat{A}$ es diagonal), demuestre que las funciones $\{f_i\}$ son funciones propias de $\hat{A}$, y que los coeficientes a_i son valores propios de $\hat{A}$. *Pista:* Desarrolle $\hat{A}f_j$ en términos del conjunto $\{f_i\}$.

7.49 (a) Si $\hat{A}$ es un operador lineal, $\{f_i\}$ es una base ortonormal completa, y u es una función arbitraria, demuestre que $\hat{A}u = \sum_j(\sum_i\langle f_j|\hat{A}|f_i\rangle\langle f_i|u\rangle)f_j$. *Pista:* Desarrolle u en términos del conjunto $\{f_i\}$, aplique $\hat{A}$ a este desarrollo, y desarrolle a su vez $\hat{A}f_i$. (b) Si $\hat{A}u = w$, con $w = \sum_j w_j f_j$ y $u = \sum_i u_i f_i$ (donde los coeficientes w_j y u_j son números), demuestre que la ecuación de (a) dice que $w_j = \sum_i A_{ji}u_i$, y, por tanto, que $\mathbf{w} = \mathbf{Au}$, donde $\mathbf{w}$, $\mathbf{A}$ y $\mathbf{u}$ son las matrices que representan a w, $\hat{A}$ y u.

7.50 Si $\hat{D} = k\hat{C}$, demuestre que $D_{ij} = kC_{ij}$.

7.51 Escriba la parte correspondiente a $l = 2$ de la matriz que representa a $\hat{L}_z$ en la base $\{Y_l^m\}$.

7.52 Compruebe las siguientes identidades de la delta de Kronecker: (a) $\delta_{ij} = \delta_{ji}$; (b) $(\delta_{ij})^2 = \delta_{ij}$; (c) $\delta_{ij}\delta_{ik} = \delta_{ij}\delta_{jk}$; (d) $\delta_{i+n,j} = \delta_{i,j-n}$.

7.53 Calcule la incertidumbre ΔL_z para los siguientes estados estacionarios del átomo de hidrógeno: (a) $2p_z$; (b) $2p_x$.

7.54 Para el sistema del Problema 7.31, (a) utilice la condición de ortonormalidad [Ecuación (2.27)] para comprobar que Ψ esta normalizada; (b) determine $\langle E\rangle$ en el instante de tiempo t; (c) determine $\langle x\rangle$ en el tiempo t, y obtenga los valores máximo y mínimo de $\langle x\rangle$ en función de t.

7.55 Considere un operador $\hat{A}$ que contiene el tiempo como parámetro. Estamos interesados en saber cómo cambia el valor medio de la propiedad A con el tiempo, y tenemos

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\int \Psi^*\hat{A}\Psi\, d\tau$$

La integral definida en el lado derecho de esta ecuación depende del parámetro t. Además, es válido en general calcular la derivada de dicha integral con respecto a t derivando el integrando respecto a t. Tenemos así que:

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t}[\Psi^*\hat{A}\Psi]\,d\tau = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t}\hat{A}\Psi\,d\tau + \int \Psi^*\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi\,d\tau + \int \Psi^*\hat{A}\frac{\partial \Psi}{\partial t}\,d\tau$$

Utilice la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, su conjugada compleja y la propiedad de hermiticidad de $\hat{H}$, para demostrar que

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \int \Psi^*\frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\Psi\,d\tau + \frac{i}{\hbar}\int \Psi^*(\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H})\Psi\,d\tau$$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} - \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}\right\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H},\, \hat{A}]\rangle \quad (7.112)$$

7.56 Utilice las Ecuaciones (7.112) y (5.9) para demostrar que

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{\langle p_x\rangle}{m} = \frac{1}{m}\int \Psi^*\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial x}\,d\tau \quad (7.113)$$

De esta última ecuación, se deduce que

$$\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} = \frac{1}{m}\frac{d}{dt}\langle p_x\rangle$$

Utilice las Ecuaciones (7.112) y (5.9) y el resultado del Problema 5.2 para demostrar que

$$\langle F_x\rangle = m\,\frac{d^2\langle x\rangle}{dt^2} \quad (7.114)$$

Si consideramos una partícula mecanoclásica, su función de onda será suficientemente grande sólo en una pequeña región que corresponde a su posición, y podemos prescindir en este caso de los valores promedio en la Ecuación (7.114), obteniendo así la segunda ley de Newton. De este modo, la mecánica clásica queda como un caso especial de la mecánica cuántica. La Ecuación (7.114) se conoce como *teorema de Ehrenfest*, en honor al físico que lo demostró en 1927.

7.57 De acuerdo con la interpretación probabilística del producto $\Psi^*\Psi$, normalizamos la función de onda de la forma $\int \Psi^*\Psi\,d\tau = 1$. Dando por hecho que las partículas ni se crean ni se destruyen, cabe esperar que esta normalización se mantenga para cualquier instante de tiempo; es decir, que $(d/dt)\int \Psi^*\Psi d\tau = 0$. Demuestre que esta ecuación es un caso especial de la Ecuación (7.112).

7.58 Demuestre el principio de incertidumbre (5.12) para dos operadores hermíticos cualesquiera $\hat{A}$ y $\hat{B}$ como sigue: (a) Defina las funciones f y g de la forma $f = (\hat{A} - \langle A\rangle)\Psi$ y $g = i(\hat{B} - \langle B\rangle)\Psi$. Demuestre que $\langle f|f\rangle - \langle f|f\rangle^* = (\Delta A)^2$, y que $\langle g|g\rangle = (\Delta B)^2$. (b) Sea ahora $I \equiv \langle f + sg|f + sg\rangle$, donde s se define como un parámetro arbitrario *real*. El integrando $|f + sg|^2$ de I es no negativo en todas partes, por lo que I debe ser positivo a menos que $f = -sg$. Tenemos dos casos posibles: (1) $f = -sg$, y (2) $f \neq -sg$. Demuestre directamente que para el caso (1) tenemos $4\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle = [\langle f|g\rangle + \langle g|f\rangle]^2$. Para el caso (2) tenemos $I = as^2 + bs + c > 0$, donde a, b y c son ciertas integrales. Esta desigualdad significa que la ecuación $as^2 + bs + c = 0$ puede tener raíces no reales para s, lo que (usando la fórmula cuadrática) significa que $4ac > b^2$. Demuestre que esta desigualdad conduce a $4\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle > [\langle f|g\rangle + \langle g|f\rangle]^2$. (c) Combinando los resultados de los casos (1) y (2), tenemos que $4\langle f|f\rangle\langle g|g\rangle \geq [\langle g|f\rangle^* + \langle f|g\rangle^*]^2$. Demuestre que esta expresión conduce al principio de incertidumbre (5.12).

7.59 Escriba un programa de computador que utilice el desarrollo (7.37) para evaluar la función (7.35) en los valores de $x = 0, 0.1l, 0.2l, \ldots, l$. Haga que el programa realice los cálculos tomando 5, 10, 15 y 20 términos en el desarrollo.

7.60 Cuando se determinan los valores propios resolviendo ecuaciones diferenciales, la cuantización aparece al imponer la condición de que las funciones de onda se comporten bien. Los operadores escalera se utilizaron en la Seccón 5.4 para obtener los valores propios de $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$, y en el Problema 5.31 para obtener los valores propios de la energía del oscilador armónico. ¿Dónde se utilizó la condición de que las funciones propias se comportasen bien en las deducciones realizadas en la Sección 5.31 y en el Problema 5.31?. *Pista: Véase* el Problema 7.7.

7.61 ¿Verdadero o falso? (a) La función de estado es siempre igual a una función del tiempo multiplicada por una función de las coordenadas. (b) Tanto en mecánica clásica como en mecánica cuántica, el conocimiento del estado presente de un sistema aislado permite determinar su estado futuro. (c) La función de estado es siempre una función propia del Hamiltoniano. (d) Cualquier combinación lineal de funciones propias del Hamiltoniano es también una función propia del mismo. (e) Si la función de estado no es una función propia del operador $\hat{A}$, entonces una medida de la propiedad A podría dar un valor que no es uno de los valores propios de $\hat{A}$. (f) La densidad de probabilidad es independiente del tiempo para un estado estacionario. (g) Si dos operadores hermíticos no conmutan, entonces no pueden tener ninguna función propia en común. (h) Si dos operadores hermíticos conmutan, entonces cualquier función propia de uno de ellos debe ser función propia del otro. (i) Dos funciones propias linealmente independientes del mismo operador hermítico son siempre ortogonales entre sí. (j) Si el operador $\hat{B}$ corresponde a una propiedad física de un sistema mecanocuántico, la función de estado Ψ debe ser una función propia de $\hat{B}$. (k) Cualquier combinación lineal de soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es solución de esta ecuación. (l) La función de estado normalizada Ψ es adimensional (es decir, no tiene unidades). (m) Todas las funciones propias de los operadores hermíticos deben ser funciones reales. (n) Las cantidades $\langle f_m|\hat{A}|f_n\rangle$ y $\langle f_m|f_n\rangle$ son números. (o) Cuando Ψ es una función propia de $\hat{B}$ con valor propio b_k, podemos asegurar que obtendremos el valor b_k en una medida de la propiedad B. (p) La relación $\langle f|\hat{A}\, g\rangle = \langle g|\hat{A}|f\rangle^*$ solamente es válida cuando f y g son funciones propias del operador hermítico $\hat{A}$.

CAPÍTULO 8

El método de variaciones

8.1 EL TEOREMA DE VARIACIONES

Comenzamos ahora el estudio de los métodos aproximados, necesarios para tratar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de sistemas (cómo los átomos y moléculas) que contienen partículas que interaccionan entre sí. En este capítulo estudiamos el método de variaciones, que nos permite obtener una aproximación a la energía del estado fundamental del sistema sin resolver la ecuación de Schrödinger. El método de variaciones está basado en el siguiente teorema:

El teorema de variaciones. Dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano $\hat{H}$ es independiente del tiempo, y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_1, si ϕ es cualquier función dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, entonces

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1, \qquad \text{si } \phi \text{ está normalizada} \tag{8.1}$$ **(8.1)***

El teorema de variaciones nos permite calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema.

Para demostrar la Ecuación (8.1), desarrollamos ϕ en términos del conjunto de funciones propias ortonormal y completo de $\hat{H}$, es decir, las funciones propias estacionarias ψ_k:

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \tag{8.2}$$

donde

$$\hat{H}\psi_k = E_k \psi_k \tag{8.3}$$

Nótese que el desarrollo (8.2) requiere que ϕ cumpla las mismas condiciones límite que las funciones ψ_k. Sustituyendo la Ecuación (8.2) en la (8.1) obtenemos

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j \, d\tau - \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j \, d\tau$$

Usando la ecuación de valores propios (8.3), y suponiendo que es válido el intercambio entre la integral y los sumatorios infinitos, nos queda

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j \, d\tau - \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j \, d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj}$$

donde se ha usado la condición de ortonormalidad de las funciones propias ψ_k. Realizamos la suma sobre j, y, como es usual, la delta de Kronecker anula todos los términos salvo aquel para el que $j = k$, dando

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \tag{8.4}$$

Como E_1 es el valor propio de la energía más bajo de $\hat{H}$, tenemos que $E_k \geq E_1$. Además, $|a_k|^2$ siempre es no negativo, así que podemos multiplicar la desigualdad $E_k \geq E_1$ por $|a_k|^2$ sin que cambie el signo desigual , obteniendo $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$. Por tanto, $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1$, y, utilizando la Ecuación (8.4), obtenemos

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |a_k|^2 \tag{8.5}$$

Puesto que ϕ está normalizada, tenemos que $\int \phi^* \phi d\tau = 1$. Sustituyendo el desarrollo (8.2) en la condición de normalización, nos queda

$$1 = \int \phi^* \phi \, d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj}$$

$$1 = \sum_k |a_k|^2 \tag{8.6}$$

[Nótese que la deducción de las Ecuaciones (8.4) y (8.6) es esencialmente la misma que la de las Ecuaciones (7.69) y (7.68), respectivamente.]

La utilización de $\sum_k |a_k|^2 = 1$ en la Ecuación (8.5) da

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1 \,, \qquad \text{si } \phi \text{ está normalizada} \tag{8.7}$$

que es el teorema de variaciones (8.1).

Supongamos que tenemos una función ϕ que no está normalizada. Para aplicar el teorema de variaciones, multiplicamos ϕ por una constante de normalización N, de tal modo que $N\phi$ esté normalizada. Reemplazando ϕ por $N\phi$ en la Ecuación (8.7), obtenemos

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1 \tag{8.8}$$

La constante N se determina mediante $\int (N\phi)^* N\phi \, d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi \, d\tau = 1$. Nos queda así que $|N|^2 = 1/\int \phi^* \phi \, d\tau$, y la Ecuación (8.8) se transforma en

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} \geq E_1 \tag{8.9}*$$

donde ϕ es cualquier función (no necesariamente normalizada) que se comporte bien y que satisfaga las condiciones límite del problema. La función ϕ se llama ***función variacional de prueba***, y la integral (8.1) [o el cociente de integrales en la Ecuación (8.9)] se denomina ***integral variacional.*** Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental E_1, utilizamos diferentes funciones variacionales de prueba, y buscamos aquélla que proporcione el valor más bajo de la integral variacional. De acuerdo con la Ecuación (8.1), cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, mejor será la aproximación que obtengamos para E_1. Un modo de refutar la mecánica cuántica sería encontrar una función variacional de prueba que hiciese que la integral variacional fuera menor que E_1 para algún sistema en el que E_1 fuese conocida.

Sea ψ_1 la función de onda exacta del estado fundamental:

$$\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1 \tag{8.10}$$

Si fuésemos lo suficientemente afortunados como para encontrar una función que fuese igual a ψ_1, entonces, usando la Ecuación (8.10) en la (8.1) veríamos que la integral variacional sería igual a E_1. Así pues, la función de onda del estado fundamental proporciona el valor mínimo de la integral variacional. Cabe esperar, por tanto, que cuanto más bajo sea el valor de la integral variacional, más se aproximará la función variacional de prueba a la función de onda exacta del estado fundamental. Sin embargo, la integral variacional se aproxima a E_1 mucho más rápidamente de lo que la función variacional de prueba se aproxima a ψ_1, y es posible obtener una aproximación muy buena de E_1 usando una función ϕ relativamente mala.

Lo que se hace generalmente, en la práctica, es introducir varios parámetros en la función de prueba ϕ, y variar entonces esos parámetros de forma que se minimice la integral variacional. El éxito del método de variaciones depende de la habilidad que tengamos para elegir una buena función de prueba.

Veamos algunos ejemplos del método de variaciones. Aunque la utilidad real del mismo está en su aplicación a problemas para los que no se conozcan las soluciones exactas, consideramos problemas que sean exactamente resolubles, de modo que podamos analizar la precisión de los resultados obtenidos.

EJEMPLO Construya una función variacional de prueba para la partícula en una caja unidimensional de longitud l.

La función de onda es cero fuera de la caja, y las condiciones límite exigen que $\psi = 0$ en $x = 0$ y en $x = l$. La función variacional ϕ debe, por tanto, cumplir estas condiciones límite. Sabemos, como se ha señalado después de la Ecuación (4.59), que el estado fundamental ψ no tiene nodos entre los puntos límite, así que es razonable utilizar una función de prueba ϕ que no tenga nodos interiores. Una función sencilla que satisface todas estas condiciones es la función parabólica dada por

$$\phi = x(l - x) \qquad \text{para } 0 \leq x < l \tag{8.11}$$

y $\phi = 0$ fuera de la caja. Como ϕ no está normalizada, empleamos la Ecuación (8.9). El operador Hamiltoniano dentro de la caja es $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$. Para el numerador y el denominador de la Ecuación (8.9), tenemos

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^l (lx - x^2)\frac{d^2}{dx^2}(lx - x^2)\, dx = -\frac{\hbar^2}{m}\int_0^l (x^2 - lx)\, dx = \frac{\hbar^2 l^3}{6m}$$

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \int_0^l x^2 (l - x)^2 \, dx = \frac{l^5}{30}$$

Sustituyendo en el teorema de variaciones (8.9), nos queda

$$E_1 \leq \frac{5h^2}{4\pi^2 ml^2} = 0.1266515 \, \frac{h^2}{ml^2} \tag{8.12}$$

Según la Ecuación (2.20), $E_1 = h^2/8ml^2 = 0.125h^2/ml^2$, y el porcentaje de error en la energía es del 1.3 %.

Puesto que $\int |\phi|^2 d\tau = l^5/30$, la función (8.11) normalizada es $(30/l^5)^{1/2}x(l-x)$. La Figura 7.3 muestra que esta función se parece mucho a la función de onda exacta para el estado fundamental de la partícula en la caja.

En el ejemplo anterior no había ningún parámetro en la función de prueba. En el siguiente ejemplo sí lo hay.

EJEMPLO Construya una función variacional de prueba con un parámetro para el oscilador armónico unidimensional, y obtenga el valor óptimo del mismo. La función variacional ϕ debe ser cuadráticamente integrable, y debe tender por tanto a cero cuando x tiende a $\pm\infty$. La función e^{-x} tiene el comportamiento adecuado en $+\infty$, pero se hace infinito en $-\infty$. La función e^{-x^2} tiene el comportamiento adecuado en $\pm\infty$. Sin embargo, no es dimensionalmente correcta, puesto que la potencia a la cual debemos elevar e debe ser adimensional. Esto puede verse en el desarrollo en serie de Taylor $e^z = 1 + z + z^2/2! + \cdots$ [Ecuación (4.46)]. Como todos los términos en esta serie deben tener las mismas dimensiones, z debe tener las mismas dimensiones que 1 (es decir, z en e^z debe ser adimensional). Por tanto, cambiamos e^{-x^2} por e^{-cx^2}, donde c tiene unidades de longitud^{-2}. Tomamos c como parámetro variacional. La función de onda exacta del estado fundamental no tiene nodos. Además, puesto que $V = \frac{1}{2}kx^2$ es una función par, la función de onda del estado fundamental ψ debe tener paridad definida, y debe ser además par, ya que una función impar tiene un nodo en el origen. La función de prueba e^{-cx^2} tiene las propiedades deseadas, puesto que es par y no tiene nodos interiores. Utilizando la Ecuación (4.32) para $\hat{H}$ y las integrales necesarias del Apéndice, obtenemos (Problema 8.2)

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2} \frac{d^2 e^{-cx^2}}{dx^2} \, dx + 2\pi^2\nu^2 m \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} \, dx$$

$$= (\hbar^2/m)(\pi/8)^{1/2} c^{1/2} + \nu^2 m (\pi^5/8)^{1/2} c^{-3/2} \tag{8.13}$$

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} \, dx = 2\int_0^{\infty} e^{-2cx^2} \, dx = (\pi/2)^{1/2} c^{-1/2}$$

La integral variacional W es

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = (\hbar^2/2m)c + (\pi^2/2)\nu^2 m c^{-1} \tag{8.14}$$

Ahora variamos c para minimizar la integral variacional (8.14). La condición necesaria para que W tenga un mínimo es

$$dW/dc = 0 = (\hbar^2/2m) - (\pi^2/2)\nu^2 m c^{-2} \tag{8.15}$$

$$c = \pm \pi \nu m/\hbar$$

La raíz negativa $c = -\pi\nu m/\hbar$ se rechaza, porque hace que $\phi = e^{-cx^2}$ no sea cuadráticamente integrable. Sustituyendo $c = \pi\nu m/\hbar$ en la Ecuación (8.14), obtenemos $W = \frac{1}{2}h\nu$. Ésta es la energía exacta del estado fundamental del oscilador armónico. Con $c = \pi\nu m/\hbar$, la función variacional ϕ es idéntica (salvo por la constante de normalización) a la función de onda exacta del estado fundamental del oscilador armónico, dada por las Ecuaciones (4.55) y (4.33).

Para la función variacional del oscilador armónico normalizada $\phi = (2c/\pi)^{1/4} \times e^{-cx^2}$, un valor muy grande de c hace que ϕ disminuya rápidamente desde su valor máximo en $x = 0$. Esto hace que la densidad de probabilidad sea grande solamente cerca de $x = 0$. La energía potencial $V = \frac{1}{2}kx^2$ toma valores pequeños cerca de $x = 0$, así que un valor grande de c significa un valor pequeño de $\langle V \rangle = \langle \phi | V | \phi \rangle$. [Nótese también que $\langle V \rangle$ es igual al segundo término del lado derecho de la Ecuación (8.14).] Sin embargo, un valor grande de c, que hace que ϕ disminuya rápidamente desde su máximo, también provoca que $|d\phi/dx|$ sea grande en la región cercana a $x = 0$. De acuerdo con el Problema 7.5b, un valor grande de $|d\phi/dx|$ da lugar a un valor elevado también de $\langle T \rangle$ [que es igual al primer término a la derecha de la Ecuación (8.14)]. El valor óptimo de c minimiza la suma $\langle T \rangle + \langle V \rangle = W$. En átomos y moléculas, la función de onda exacta es un compromiso entre la tendencia a minimizar $\langle V \rangle$ confinando a los electrones en regiones con valores bajos de V (cerca del núcleo), y la tendencia a minimizar $\langle T \rangle$ permitiendo que la densidad de probabilidad electrónica se extienda sobre una amplia región del espacio.

8.2 EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE VARIACIONES

El método de variaciones, tal como se ha presentado en la sección anterior, proporciona información solamente sobre la energía del estado *fundamental* y su función de onda. Vamos a discutir ahora la extensión del método de variaciones a estados excitados. (*Véase* también Sección 8.5.) Consideremos cómo podríamos extender el método de variaciones para obtener una estimación de la energía del primer estado excitado. Numeramos los estados estacionarios del sistema de la forma $1, 2, 3, \ldots$ en orden de energía creciente:

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \cdots$$

Hemos demostrado que para cualquier función variacional normalizada ϕ [Ecuaciones (8.4) y (8.6)], se cumple que

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 E_k \quad \text{y} \quad \int \phi^* \phi \, d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = 1$$

donde los coeficientes a_k son los del desarrollo $\phi = \sum_k a_k \psi_k$ [Ecuación (8.2)], que vienen dados por $a_k = \langle \psi_k | \phi \rangle$ [Ecuación (7.40)]. Limitémonos a la funciones normalizadas ϕ que son ortogonales a la función de onda exacta del estado fundamental ψ_1. Tenemos entonces que $a_1 = \langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$, y

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_k \quad \text{y} \quad \int \phi^* \phi \, d\tau = \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 = 1 \tag{8.16}$$

Para $k \geq 2$, tenemos $E_k \geq E_2$, y, por tanto, $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_2$, de modo que

$$\sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_k \geq \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_2 = E_2 \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 = E_2 \tag{8.17}$$

Combinando las Ecuaciones (8.16) y (8.17), obtenemos el resultado deseado:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_2 \qquad \text{si} \quad \int \psi_1^* \phi \, d\tau = 0 \quad \text{y} \quad \int \phi^* \phi \, d\tau = 1 \tag{8.18}$$

La desigualdad (8.18) nos permite obtener un límite superior a la energía E_2 del primer estado excitado. Sin embargo, la restricción $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$ hace que este método sea difícil de aplicar.

Para ciertos sistemas, es posible asegurar que $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$ incluso sin conocer la función de onda exacta del estado fundamental. Un ejemplo es un problema unidimensional en el que V es una función par de x. En este caso, la función de onda del estado fundamental es siempre una función par, y la función de onda del primer estado excitado es una función impar. (Todas las funciones de onda deber tener paridad definida. La función de onda del estado fundamental no tiene nodos, y, puesto que una función impar se anula en el origen, debe ser par. La función de onda del primer estado excitado tiene un nodo, y debe ser impar.) Por tanto, para funciones de prueba impares, se cumple que $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$, ya que la función par ψ_1 multiplicada por la función impar ϕ da un integrando impar que hace que la integral entre $-\infty$ y ∞ se anule.

Otro ejemplo es el de una partícula que se mueve en un campo central (Sección 6.1). La forma de la energía potencial podría ser tal, que no fuese posible determinar el factor radial $R(r)$ de la función de onda. Sin embargo, el factor angular de la misma es un armónico esférico [Ecuación (6.16)], y los armónicos esféricos con valores diferentes de l son ortogonales. Así pues, podemos obtener un límite superior a la energía del estado más bajo para cualquier momento angular dado l, utilizando el factor Y_l^m en la función de prueba. Este resultado depende de la extensión de la Ecuación (8.18) a estados excitados superiores; es decir,

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} \geq E_{k+1} \qquad \text{si} \qquad \int \psi_1^* \phi \, d\tau = \int \psi_2^* \phi \, d\tau = \cdots = \int \psi_k^* \phi \, d\tau = 0 \tag{8.19}$$

8.3 DETERMINANTES

Más adelante, consideraremos un tipo de función variacional que da lugar a una ecuación en la que aparece un determinante. Por tanto, vamos a revisar ahora las propiedades de los determinantes.

Un ***determinante*** es una ordenación cuadrada de n^2 cantidades (llamadas ***elementos***). El valor del determinante se calcula a partir de sus elementos, de una forma que explicaremos enseguida. El número n es el ***orden*** del determinante. Usando a_{ij} para representar un elemento típico, escribimos el determinante de orden n de la forma

$$\det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ . & . & . & \cdots & . \\ . & . & . & \cdots & . \\ . & . & . & \cdots & . \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} \tag{8.20}$$

Las líneas verticales de esta ecuación no tienen nada que ver con el valor absoluto. Antes de ver cómo se define el valor del determinante de orden n, consideremos los determinantes de primero, segundo y tercer orden.

Un determinante de primer orden tiene un solo elemento, y su valor es simplemente el de ese elemento, es decir,

$$|a_{11}| = a_{11} \tag{8.21}$$

donde las líneas verticales indican que es un determinante, y no el valor absoluto.

Un determinante de segundo orden tiene cuatro elementos, y su valor se define de la forma

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} \quad a_{12}a_{21} \tag{8.22)*$$

El valor de un determinante de tercer orden viene dado por

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \tag{8.23)*$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{12}a_{21}a_{33} + a_{12}a_{31}a_{23} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{31}a_{22} \tag{8.24}$$

Un determinante de tercer orden se evalúa escribiendo los elementos de la primera fila con signos más y menos alternados, y multiplicando cada elemento por cierto determinante de segundo orden. El determinante de segundo orden que multiplica a un elemento dado, se obtiene suprimiendo la fila y la columna del determinante de tercer orden en las que aparece dicho elemento. El determinante de orden $(n-1)$ que se obtiene suprimiendo la i-ésima fila y la j-ésima columna del determinante de orden n, se llama ***menor (complementario)*** del elemento a_{ij}. Se define el ***adjunto*** de a_{ij} como el menor (complementario) de a_{ij} multiplicado por $(-1)^{i+j}$. Así pues, la Ecuación (8.23) establece que el determinante de tercer orden se calcula multiplicando cada elemento de la primera fila por su adjunto, y sumando el resultado de los tres productos. [Nótese que la Ecuación (8.22) también sigue esta regla de evaluación del valor del determinante mediante adjuntos, ya que el

adjunto de a_{11} en (8.22) es a_{22}, y el adjunto de a_{12} es $-a_{21}$. Un ejemplo numérico es

$$\begin{vmatrix} 5 & 10 & 2 \\ 0.1 & 3 & 1 \\ 0 & 4 & 4 \end{vmatrix} = 5\begin{vmatrix} 3 & 1 \\ 4 & 4 \end{vmatrix} - 10\begin{vmatrix} 0.1 & 1 \\ 0 & 4 \end{vmatrix} + 2\begin{vmatrix} 0.1 & 3 \\ 0 & 4 \end{vmatrix}$$
$$= 5(8) - 10(0.4) + 2(0.4) = 36.8$$

Llamando M_{ij} al menor (complementario) de a_{ij}, y C_{ij} al adjunto de a_{ij}, tenemos

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \tag{8.25}$$

El desarrollo (8.23) del determinante de tercer orden puede escribirse entonces como sigue:

$$\det(a_{ij}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}C_{11} + a_{12}C_{12} + a_{13}C_{13} \tag{8.26}$$

Un determinante de tercer orden puede desarrollarse usando los elementos de cualquier fila y los adjuntos correspondientes. Por ejemplo, usando la segunda fila para desarrollar el determinante de tercer orden, tenemos

$$\det(a_{ij}) = a_{21}C_{21} + a_{22}C_{22} + a_{23}C_{23} \tag{8.27}$$

$$\det(a_{ij}) = -a_{21}\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{22}\begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{23}\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \tag{8.28}$$

y la evaluación aquí de los determinantes de segundo orden muestra que (8.28) es igual a (8.24). Podemos utilizar también los elementos de cualquier columna y los adjuntos correspondientes para desarrollar el determinante, como puede comprobarse fácilmente. Así pues, para el determinante de tercer orden, podemos escribir

$$\det(a_{ij}) = a_{k1}C_{k1} + a_{k2}C_{k2} + a_{k3}C_{k3} = \sum_{l=1}^{3} a_{kl}C_{kl}, \qquad k = 1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3$$

$$\det(a_{ij}) = a_{1k}C_{1k} + a_{2k}C_{2k} + a_{3k}C_{3k} = \sum_{l=1}^{3} a_{lk}C_{lk}, \qquad k = 1 \text{ ó } 2 \text{ ó } 3$$

El primer desarrollo utiliza una de las filas, y el segundo una de las columnas.

Definimos ahora los determinantes de orden más elevado mediante un desarrollo por filas (o columnas) similar. De este modo, el determinante de cuarto orden se define como $\det(a_{ij}) = \sum_{l=1}^{4} a_{kl}C_{kl} = \sum_{l=1}^{4} a_{lk}C_{lk}$, con $k = 1$ ó 2 ó 3 ó 4. Para un determinante de orden n, tenemos

$$\det(a_{ij}) = \sum_{l=1}^{n} a_{kl}C_{kl} = \sum_{l=1}^{n} a_{lk}C_{lk}, \qquad k = 1 \text{ ó } 2 \text{ ó } \ldots \text{ ó } n \tag{8.29}$$

Algunos teoremas sobre determinantes son (para las demostraciones, *véase* Sokolnikoff y Redheffer, págs. 792-707):

I. Si todos los elementos de una fila (o columna) de un determinante son nulos, el valor del determinante es cero.

II. Intercambiando dos filas (o columnas) cualesquiera, el valor del determinante queda multiplicado por -1.

III. Si dos filas (o columnas) cualesquiera de un determinante son idénticas, el determinante vale cero.

IV. La multiplicación de todos los elementos de cualquier fila (o columna) por alguna constante k, multiplica el valor del determinante por k.

V. La suma de cada uno de los elementos de una fila con el correspondiente elemento de otra fila multiplicado por una constante cualquiera (la misma para todos los elementos), deja inalterado el valor del determinante. Este teorema se aplica también a la suma de una columna con un múltiplo de otra.

VI. El intercambio de todas las filas por todas las columnas deja inalterado el valor del determinante.

EJEMPLO Utilice el Teorema V para evaluar

$$B = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 2 & 3 \\ 3 & 4 & 1 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{vmatrix} \tag{8.30}$$

Sumando los elementos de la fila uno, multiplicados por -2, con los elementos de la fila cuatro, esta última fila se transforma en 0, -1, -2, -7. Sumando a continuación la fila uno, multiplicada por -3, con la fila tres, y la fila uno, multiplicada por -4, con la fila dos, obtenemos

$$B = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & -7 & -10 & -13 \\ 0 & -2 & -8 & -10 \\ 0 & -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = 1 \begin{vmatrix} -7 & -10 & -13 \\ -2 & -8 & -10 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix}$$

donde hemos desarrollado B usando los elementos de la primera columna. Restando la fila tres, multiplicada por 2, de la fila dos, y la fila tres, multiplicada por 7, de la fila uno, nos queda

$$B = \begin{vmatrix} 0 & 4 & 36 \\ 0 & -4 & 4 \\ -1 & -2 & -7 \end{vmatrix} = (-1) \begin{vmatrix} 4 & 36 \\ -4 & 4 \end{vmatrix} = -(16 + 144) = -160 \tag{8.31}$$

La diagonal de un determinante que va desde el extremo superior izquierdo hasta el extremo inferior derecho, es la ***diagonal principal***. Un ***determinante diagonal*** es aquél cuyos elementos valen todos cero salvo los de la diagonal principal. Para un determinante de este tipo tenemos

$$\begin{vmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ . & . & . & \cdots & . \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{33} & \cdots & 0 \\ . & . & \cdots & . \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} \begin{vmatrix} a_{33} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_{44} & \cdots & 0 \\ . & . & \cdots & . \\ 0 & 0 & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}$$

$$= \cdots = a_{11}a_{22}a_{33} \cdots a_{nn} \tag{8.32}$$

Un determinante diagonal es, pues, igual al producto de sus elementos diagonales.

Un determinante cuyos únicos elementos diferentes de cero forman bloques cuadrados centrados en torno a la diagonal principal, es un determinante ***diagonal por bloques***. Si cada bloque cuadrado se considera como un determinante, entonces el determinante diagonal por bloques es igual al producto de los determinantes de los bloques. Por ejemplo,

$$\begin{vmatrix} a & b & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c & d & \vdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & & \cdots & & & \\ 0 & 0 & \vdots & e & \vdots & 0 & 0 & 0 \\ & & & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & & 0 & \vdots & f & g & h \\ 0 & 0 & & 0 & \vdots & i & j & k \\ 0 & 0 & & 0 & \vdots & l & m & n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} (e) \begin{vmatrix} f & g & h \\ i & j & k \\ l & m & n \end{vmatrix} \tag{8.33}$$

Aquí las líneas de puntos delimitan los bloques. La demostración de la Ecuación (8.33) es sencilla. Desarrollando en términos de los elementos de la primera fila, tenemos

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & \cdots & 0 \\ c & d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & e & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} = a \begin{vmatrix} d & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix} - b \begin{vmatrix} c & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & e & \cdots & \vdots \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdots & \cdot \end{vmatrix}$$

y desarrollando los dos determinantes a la derecha de esta ecuación en términos de los elementos de sus primeras filas, nos queda

$$ad \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - bc \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix} \tag{8.34}$$

Un desarrollo similar del segundo determinante a la derecha de la Ecuación (8.34) completa la demostración.

8.4 ECUACIONES LINEALES SIMULTÁNEAS

Para trabajar con el tipo de función variacional que discutiremos en la sección siguiente, necesitamos repasar los sistemas de ecuaciones lineales simultáneas.

Consideremos el siguiente sistema de n ecuaciones lineales con n incógnitas:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdots \quad \cdot \quad \cdot \quad & \cdot \quad \cdot \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \tag{8.35}$$

donde los coeficientes a y b son constantes, y las variables $x_1, x_2, \ldots, x_n$ son las incógnitas. Si al menos uno de los coeficientes b es distinto de cero, tenemos un sistema ***no homogéneo*** de ecuaciones lineales. Este sistema puede resolverse usando la regla de Cramer. (Para la demostración de la regla de Cramer, *véase* Sokolnikoff y Redheffer, página 708.) Sea $\det(a_{ij})$ el determinante de los coeficientes de las incógnitas en (8.35). La *regla de Cramer* establece que las incógnitas x_k $(k = 1, 2, \ldots, n)$ vienen dadas por

$$x_k = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1,k-1} & b_1 & a_{1,k+1} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2,k-1} & b_2 & a_{2,k+1} & \cdots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{n,k-1} & b_n & a_{n,k+1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}{\det(a_{ij})}, \quad k = 1, 2, \ldots, n \tag{8.36}$$

donde el det (a_{ij}) es el definido en la Ecuación (8.20), y el numerador en la expresión anterior es el determinante que se obtiene reemplazando la k-ésima columna de det (a_{ij}) por los elementos $b_1, b_2, \ldots, b_n$. Aunque la regla de Cramer tiene una importancia teórica considerable, no es aconsejable utilizarla para realizar cálculos numéricos, ya que es mucho más eficiente resolver el sistema de ecuaciones mediante eliminación sucesiva de las incógnitas.

Un procedimiento de eliminación sucesiva muy utilizado es el de ***eliminación de Gauss***, que se desarrolla como sigue. Se divide la primera ecuación de (8.35) por el coeficiente a_{11} de x_1, con lo que se consigue que el coeficiente de x_1 en dicha ecuación sea igual a 1. Se resta entonces la primera ecuación multiplicada por a_{21} de la segunda ecuación, la primera ecuación multiplicada por a_{31} de la tercera ecuación, y así sucesivamente; es decir, en general, se resta la primera ecuación multiplicada por a_{n1} de la n-ésima ecuación. Así, se elimina x_1 de todas las ecuaciones salvo de la primera. Ahora se divide la segunda ecuación por el coeficiente de x_2, y a continuación se restan los múltiplos apropiados de la segunda ecuación de las ecuaciones tercera, cuarta,..., n-ésima, hasta eliminar x_2 de todas las ecuaciones salvo de la primera y de la segunda. Continuando de esta manera, conseguimos que la ecuación n contenga sólo x_n, que la ecuación $n-1$ contenga sólo x_{n-1} y x_n, y así sucesivamente. El valor de x_n se obtiene entonces directamente de la ecuación n, y se sustituye en la ecuación $n-1$ para calcular x_{n-1}. Los valores de x_n y x_{n-1} se sustituyen en la ecuación $n-2$ para calcular x_{n-2}, y así sucesivamente. Si en alguna etapa un coeficiente por el que queramos dividir resulta ser igual a cero, la ecuación con el coeficiente cero se intercambia con una posterior que tenga un coeficiente distinto de cero en la posición deseada. (El método de eliminación gaussiana puede usarse también de forma eficiente para evaluar un determinante: *véase* Problema 8.21.)

Otro método es el de ***eliminación de Gauss-Jordan***, que procede del mismo modo que la eliminación gaussiana, salvo que en lugar de eliminar x_2 de las ecuaciones $3, 4, \ldots, n$, se elimina dicha incógnita de las ecuaciones $1, 3, 4, \ldots, n$ restando los múltiplos apropiados de la segunda ecuación de las ecuaciones $1, 3, 4, \ldots, n$, y así con x_3 y con las restantes incógnitas. Al final de la eliminación de Gauss-Jordan, la ecuación 1 contiene solamente la incógnita x_1, la ecuación 2 contiene solamente la incógnita $x_2, \ldots$ y la ecuación n contiene solamente la incógnita x_n. La eliminación de Gauss-Jordan requiere más trabajo computacional que la eliminación gaussiana.

Si todos los coeficientes b en las Ecuaciones (8.35) son nulos, tenemos un sistema de ***ecuaciones lineales homogéneas:***

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= 0 \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdots \quad \cdot \quad \cdot &\quad \cdot \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= 0 \end{aligned} \tag{8.37}$$

Una solución obvia de este sistema de ecuaciones es $x_1 = x_2 = x_3 = \cdots = x_n = 0$, que es la llamada ***solución trivial.*** Si el determinante de los coeficientes de (8.37) no es igual a cero, es decir, si det $(a_{ij}) \neq 0$, entonces podemos usar la regla de Cramer (8.36) para calcular las incógnitas, y obtenemos $x_k = 0$, $k = 1, 2, \ldots, n$, ya que el determinante del numerador de (8.36) tiene una columna en la que todos los elementos son cero. Así pues, cuando det $(a_{ij}) \neq 0$, la única solución que existe es la trivial, que no tiene interés. Para que un sistema de n ecuaciones lineales homogéneas con n incógnitas tenga una solución distinta de la trivial, el determinante de los coeficientes debe ser cero. Puede demostrarse también que esta condición es suficiente para asegurar la existencia de

una solución no trivial (*véase* T.L. Wade, *The Algebra of Vectors and Matrices*, Addison-Wesley, 1951, pág. 146). Así pues, tenemos el siguiente teorema extremadamente importante:

Un sistema de n ecuaciones lineales homogéneas con n incógnitas tiene una solución no trivial si y sólo si, el determinante de los coeficientes es cero. Supongamos que $\det(a_{ij}) = 0$, de forma que el sistema (8.37) tiene una solución no trivial. ¿Cómo la encontramos? Si $\det(a_{ij}) = 0$, la regla de Cramer (8.36) nos da $x_k = 0/0$, $k = 1, 2, \ldots, n$, es decir, soluciones indeterminadas. Así pues, la regla de Cramer no nos sirve. Vemos también que si $x_1 = d_1, x_2 = d_2, \ldots, x_n = d_n$ es una solución de (8.37), entonces también lo es $x_1 = cd_1, x_2 = cd_2, \ldots, x_n = cd_n$, donde c es una constante arbitraria. Esto se comprueba fácilmente, ya que

$$a_{11}cd_1 + a_{12}cd_2 + \cdots + a_{1n}cd_n = c(a_{11}d_1 + a_{12}d_2 + \cdots + a_{1n}d_n) = c \cdot 0 = 0$$

y así sucesivamente. Por tanto, la solución del sistema lineal homogéneo de ecuaciones contiene una constante arbitraria, y no podemos determinar un valor único para cada incógnita. Para resolver (8.37) asignamos pues un valor arbitrario a una cualquiera de la incógnitas, digamos a x_n; es decir, tomamos $x_n = c$, donde c es una constante arbitraria, y pasamos el último término de cada ecuación (8.37) al lado derecho del signo igual. Obtenemos así

$$\begin{array}{lllll} a_{11}x_1 & + a_{12}x_2 & + \cdots + a_{1,n-1}x_{n-1} & = -a_{1,n}c \\ a_{21}x_1 & + a_{22}x_2 & + \cdots + a_{2,n-1}x_{n-1} & = -a_{2,n}c \\ \cdot\ \cdot & \quad\cdot\ \cdot & \qquad\qquad\cdot\ \cdot & \qquad\cdot\ \cdot \\ a_{n-1,1}x_1 & + a_{n-1,2}x_2 & + \cdots + a_{n-1,n-1}x_{n-1} & = -a_{n-1,n}c \\ a_{n1}x_1 & + a_{n2}x_2 & + \cdots + a_{n,n-1}x_{n-1} & = -a_{n,n}c \end{array} \tag{8.38}$$

y tenemos ahora un sistema de n ecuaciones con $n - 1$ incógnitas, o sea, una ecuación más de las que necesitamos. Descartamos, por tanto, una de las ecuaciones de (8.38), pongamos la última. Esto da un sistema de $n - 1$ ecuaciones lineales *no* homogéneas con $n - 1$ incógnitas, al que podemos aplicar la regla de Cramer (8.36) para calcular $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$. Puesto que las constantes de los términos de la derecha de las ecuaciones (8.38) contienen todas el factor c, el teorema IV de la Sección 8.3 demuestra que todas las incógnitas contienen esta constante arbitraria como factor. La forma de la solución es, por tanto,

$$x_1 = ce_1, \quad x_2 = ce_2, \quad \ldots, \quad x_{n-1} = ce_{n-1}, \quad x_n = c \tag{8.39}$$

donde $e_1, \ldots, e_{n-1}$ son números, y c es una constante arbitraria.

El procedimiento que acabamos de dar falla si el determinante de los coeficientes del sistema no homogéneo de $n - 1$ ecuaciones con $n - 1$ incógnitas [es decir el sistema de Ecuaciones (8.38), omitiendo la última de ellas], vale cero. La regla de Cramer tiene entonces un cero en el denominador, y no es de utilidad. Podríamos intentar evitar esta dificultad asignando inicialmente el valor arbitrario a otra de la incógnitas. Podríamos también descartar otra ecuación de (8.38) en lugar de la última. Lo que estamos buscando es un determinante no nulo de orden $n - 1$, formado a partir del determinante de los coeficientes del sistema (8.37), eliminando una fila y una columna. Si ese determinante existe, entonces, mediante el procedimiento dado anteriormente, es decir, escogiendo adecuadamente la ecuación a descartar y la incógnita a la que asignar un valor arbitrario, podemos resolver el sistema y obtener soluciones de la forma (8.39). Si ese determinante no existe, hemos de asignar valores arbitrarios a dos de las incógnitas, e intentar usar el procedimiento anterior desde ahí. Así pues, puede suceder que la solución del sistema (8.37) contenga dos (o incluso más) constantes arbitrarias.

Un método eficiente de resolver un sistema de ecuaciones lineales no homogéneas es utilizar la eliminación de Gauss-Jordan. Si sólo existe la solución trivial, el conjunto final de ecuaciones que obtendremos será $x_1 = 0, x_2 = 0, \ldots, x_n = 0$. Si existe una solución no trivial, entonces al menos una de las ecuaciones se reducirá a la forma $0 = 0$. Si se obtienen m ecuaciones de la forma $0 = 0$,

asignamos valores arbitrarios a un número m de incógnitas, y expresamos las restántes incógnitas en función de aquellas.

EJEMPLO Resuelva el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} 3x_1 + 4x_2 + x_3 &= 0 \\ x_1 + 3x_2 - 2x_3 &= 0 \\ x_1 - 2x_2 + 5x_3 &= 0 \end{aligned}$$

Para aplicar la eliminación gaussiana o la de Gauss-Jordan a un sistema de n ecuaciones homogéneas o no homogéneas, no es necesario que escribamos explícitamente las ecuaciones. Podemos quitar las variables $x_1, \ldots, x_n$, y escribir solamente los coeficientes y términos constantes de las n filas por las $n+1$ columnas (incluyendo los coeficientes nulos). Generamos entonces el siguiente conjunto de coeficientes y términos constantes operando sobre los números de cada fila, como si dicha fila fuese la ecuación a la que representa. Para ahorrarnos divisiones, intercambiamos las ecuaciones primera y segunda, de modo que empezamos con $a_{11} = 1$. Quedándonos sólo con los coeficientes, y aplicando la eliminación de Gauss-Jordan, tenemos

$$\begin{array}{rrrr} 1 & 3 & -2 & 0 \\ 3 & 4 & 1 & 0 \\ 1 & -2 & 5 & 0 \end{array} \rightarrow \begin{array}{rrrr} 1 & 3 & -2 & 0 \\ 0 & -5 & 7 & 0 \\ 0 & -5 & 7 & 0 \end{array} \rightarrow \begin{array}{rrrr} 1 & 3 & -2 & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{7}{5} & 0 \\ 0 & -5 & 7 & 0 \end{array} \rightarrow \begin{array}{rrrr} 1 & 0 & \frac{11}{5} & 0 \\ 0 & 1 & -\frac{7}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

La primera ordenación de números es el conjunto original de ecuaciones, con las ecuaciones primera y segunda intercambiadas. Para eliminar x_1 de las ecuaciones segunda y tercera, restamos 3 veces la primera fila de la segunda, y 1 vez la primera fila de la tercera, lo que da lugar a la segunda ordenación de números. Dividiendo la fila dos por -5 obtenemos la tercera ordenación. Para eliminar x_2 de las ecuaciones primera y tercera, restamos 3 veces la fila segunda de la primera, y -5, veces la fila dos de la tercera, generando así la cuarta ordenación. Como en esta última ordenación el coeficiente x_3 de la tercera fila es igual a cero, no podemos usar esta fila para eliminar x_3 de las filas primera y segunda (que sería la última etapa del algoritmo de Gauss-Jordan). Descartando la última ecuación, que da $0 = 0$, hacemos $x_3 = k$, donde k es una constante arbitraria. Las ecuaciones primera y segunda de la última ordenación proporcionan $x_1 + \frac{11}{5}x_3 = 0$ y $x_2 - \frac{7}{5}x_3 = 0$, ó $x_1 = -\frac{11}{5}x_3$ y $x_2 = \frac{7}{5}x_3$. Por tanto, la solución general es $x_1 = -\frac{11}{5}k$, $x_2 = \frac{7}{5}x_k$, y $x_3 = k$. Para aquellos lectores que sean alérgicos a las fracciones, podemos definir una nueva constante arbitraria s como $s \equiv \frac{1}{5}k$, y escribir $x_1 = -11s$, $x_2 = 7s$, y $x_3 = 5s$.

8.5 FUNCIONES VARIACIONALES LINEALES

Un tipo especial de función variacional ampliamente utilizado en el estudio de moléculas es la función variacional lineal. Una ***función variacional lineal*** es una combinación lineal de n funciones linealmente independientes $f_1, f_2, \ldots, f_n$:

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \cdots + c_n f_n = \sum_{j=1}^{n} c_j f_j \tag{8.40}$$

donde ϕ es la función variacional de prueba, y los coeficientes c_j son parámetros que hemos de determinar minimizando la integral variacional. Las funciones f_j (que se llaman ***funciones de base***) deben satisfacer las condiciones límite del problema. Nos limitaremos a funciones ϕ *reales*, así que todos los coeficientes c_j y las funciones f_j serán reales.

Vamos a aplicar ahora el teorema de variaciones (8.9). Para funciones variacionales lineales reales, tenemos

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \int \sum_{j=1}^{n} c_j f_j \sum_{k=1}^{n} c_k f_k \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k \int f_j f_k \, d\tau$$

Definimos la ***integral de solapamiento*** S_{jk} como

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k \, d\tau \qquad \textbf{(8.41)*}$$

Tenemos

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} \qquad (8.42)$$

Nótese que S_{jk} no es necesariamente igual a δ_{jk}, ya que no hay razón alguna para suponer que las funciones f_j son mutuamente ortogonales. Éstas no tienen por qué ser las funciones propias de ningún operador. El numerador de la Ecuación (8.9) es

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \int \sum_{j=1}^{n} c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^{n} c_k f_k \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k \, d\tau$$

y utilizando la abreviatura

$$H_{jk} = \int f_j^* \hat{H} f_k \, d\tau \qquad \textbf{(8.43)*}$$

escribimos

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k H_{jk} \qquad (8.44)$$

La integral variacional W es

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk}} \qquad (8.45)$$

$$W \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k H_{jk} \qquad (8.46)$$

Minimizamos ahora W, de forma que nos aproximemos tanto como podamos a E_1 ($W \geq E_1$). La integral variacional W es una función de las n variables independientes $c_1, c_2, \ldots, c_n$:

$$W = W(c_1, c_2, \ldots, c_n)$$

La condición necesaria para que W tenga un mínimo, es que sus derivadas parciales con respecto a cada una de las variables se anule en el mínimo; es decir, que:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad (8.47)$$

Realizamos, pues, las derivadas parciales de la Ecuación (8.46) con respecto a cada c_i para obtener las n ecuaciones:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} c_j c_k H_{jk}, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \qquad (8.48)$$

Ahora,

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\left[\frac{\partial}{\partial c_i}(c_j c_k)\right] S_{jk} = \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n}\left(c_k\frac{\partial c_j}{\partial c_i} + c_j\frac{\partial c_k}{\partial c_i}\right) S_{jk}$$

Los coeficientes c_j son variables independientes, y, por tanto,

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 0 \quad \text{si } j \neq i, \qquad \frac{\partial c_j}{\partial c_i} = 1 \quad \text{si } j = i$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial c_i} = \delta_{ij} \tag{8.49}$$

Tenemos entonces

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_k \delta_{ij} S_{jk} + \sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j \delta_{ik} S_{jk} = \sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^{n} c_j S_{ji}$$

donde hemos evaluado una de las sumas en cada doble sumatorio utilizando la Ecuación (7.32). Ahora, de acuerdo con la Ecuación (7.4), tenemos

$$S_{ji} = S_{ij}^* = S_{ij} \tag{8.50}$$

donde la última igualdad proviene de que estamos tratando con funciones reales. Así pues,

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = \sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik} + \sum_{j=1}^{n} c_j S_{ij} = \sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik} + \sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik}$$

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j c_k S_{jk} = 2\sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik} \tag{8.51}$$

donde hemos usado el hecho de que j es una variable muda.

Reemplazando S_{jk} por H_{jk} en los desarrollos anteriores, obtenemos

$$\frac{\partial}{\partial c_i}\sum_{j=1}^{n}\sum_{k=1}^{n} c_j c_k H_{jk} = 2\sum_{k=1}^{n} c_k H_{ik} \tag{8.52}$$

Este resultado se deriva de las igualdades

$$H_{ji} = H_{ij}^* = H_{ij} \tag{8.53}$$

que son válidas debido a la hermiticidad del operador $\hat{H}$, y a que estamos tratando con funciones reales y un Hamiltoniano real.

Sustituyendo las Ecuaciones (8.47), (8.51) y (8.52) en la (8.48), obtenemos

$$2W\sum_{k=1}^{n} c_k S_{ik} = 2\sum_{k=1}^{n} c_k H_{ik}\,, \qquad i = 1, 2, \ldots, n$$

$$\sum_{k=1}^{n}[(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0\,, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{8.54}$$

La Ecuación (8.54) es un conjunto de n ecuaciones lineales homogéneas simultáneas en las incógnitas $c_1, c_2, \ldots, c_n$ [es decir, en los coeficientes de la función variacional lineal (8.40)]. Por ejemplo, para $n = 2$, tenemos

$$
\begin{aligned}
(H_{11}-S_{11}W)c_1+(H_{12}-S_{12}W)c_2&=0\\
(H_{21}-S_{21}W)c_1+(H_{22}-S_{22}W)c_2&=0
\end{aligned}
\tag{8.55}
$$

y para el caso general de n funciones $f_1,\ldots,f_n$, escribimos

$$
\begin{aligned}
(H_{11}-S_{11}W)c_1+(H_{12}-S_{12}W)c_2+\cdots+(H_{1n}-S_{1n}W)c_n&=0\\
(H_{21}-S_{21}W)c_1+(H_{22}-S_{22}W)c_2+\cdots+(H_{2n}-S_{2n}W)c_n&=0\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&\\
(H_{n1}-S_{n1}W)c_1+(H_{n2}-S_{n2}W)c_2+\cdots+(H_{nn}-S_{nn}W)c_n&=0
\end{aligned}
\tag{8.56}^*
$$

De acuerdo con el teorema dado en la sección anterior, para que exista una solución del sistema de ecuaciones lineales homogéneas (8.56) distinta de la trivial $c_1=c_2=\cdots=c_n=0$ (que daría una función variacional ϕ nula), el determinante de los coeficientes debe ser igual a cero. Para $n=2$, tenemos

$$
\begin{vmatrix}
H_{11}-S_{11}W & H_{12}-S_{12}W\\
H_{21}-S_{21}W & H_{22}-S_{22}W
\end{vmatrix}=0
\tag{8.57}
$$

y para el caso general

$$
\det(H_{ij}-S_{ij}W)=0
\tag{8.58}^*
$$

$$
\begin{vmatrix}
H_{11}-S_{11}W & H_{12}-S_{12}W & \cdots & H_{1n}-S_{1n}W\\
H_{21}-S_{21}W & H_{22}-S_{22}W & \cdots & H_{2n}-S_{2n}W\\
. & . & \cdots & .\\
. & . & \cdots & .\\
. & . & \cdots & .\\
H_{n1}-S_{n1}W & H_{n2}-S_{n2}W & \cdots & H_{nn}-S_{nn}W
\end{vmatrix}=0
\tag{8.59}
$$

El desarrollo del determinante (8.59) da una ecuación algebraica de grado n en la incógnita W. Esta ecuación algebraica tiene n raíces, y puede demostrarse que todas ellas son reales. Agrupando estas raíces en orden de valores crecientes, las denotamos como

$$
W_1\le W_2\le\cdots\le W_n
\tag{8.60}
$$

Si numeramos los estados del sistema en orden de energía creciente, tenemos

$$
E_1\le E_2\le\cdots\le E_n\le E_{n+1}\le\cdots
\tag{8.61}
$$

donde E_n son las energías exactas de los distintos estados. Por el teorema de variaciones, sabemos que $E_1\le W_1$. Puede demostrarse también que [J.K.L. MacDonald, *Phys. Rev.* **43**, 830 (1933); R.H. Young, *Int. J. Quantum Chem.* **6**, 596 (1972); *véase* Problema 8.33]

$$
E_1\le W_1,\quad E_2\le W_2,\quad E_3\le W_3,\ldots,\quad E_n\le W_n
\tag{8.62}
$$

Así pues, el método de variaciones lineal proporciona límites superiores a las energías de los n estados enlazantes más bajos del sistema. Usamos las raíces $W_1, W_2,\ldots,W_n$ como aproximaciones a las energías de los estados más bajos. Si queremos aproximaciones a las energías de más estados, añadimos más funciones f_k a la función de prueba ϕ. Puede demostrarse además que al aumentar el número de funciones f_k, aumenta (o al menos no disminuye) la precisión de las energías calculadas previamente. Si las funciones f_k en el desarrollo $\phi=\sum_k c_k f_k$ forman un conjunto completo,

entonces obtenemos las funciones de onda exactas del sistema. Desafortunadamente, los conjuntos completos están formados, normalmente, por un número infinito de funciones.

Los químicos cuánticos llegan a usar docenas, cientos, miles, e incluso millones, de términos en las funciones variacionales lineales, con objeto de obtener resultados precisos para las moléculas. Evidentemente, es necesario utilizar un computador para realizar este trabajo. La forma más eficiente de resolver la Ecuación (8.59) (que se llama ***ecuación secular***) y las ecuaciones lineales asociadas (8.56), es mediante métodos matriciales (Sección 8.6).

Para obtener una aproximación a la función de onda del estado fundamental, tomamos la raíz más baja W_1 de la ecuación secular, y la sustituimos en el conjunto de ecuaciones (8.56). Resolvemos entonces este sistema de ecuaciones para obtener los coeficientes $c_1^{(1)}, c_2^{(1)}, \ldots, c_n^{(1)}$, donde el superíndice $^{(1)}$ indica que estos coeficientes corresponden a W_1. [Como se ha señalado en la sección anterior, determinamos solamente los valores de los coeficientes $c_2^{(1)}, \ldots, c_n^{(1)}$, con respecto a uno de ellos, el $c_1^{(1)}$ por ejemplo, y calculamos $c_1^{(1)}$ mediante normalización.] Una vez determinados los coeficientes $c_k^{(1)}$, tomamos $\phi = \sum_k c_k^{(1)} f_k$ como una función de onda aproximada del estado fundamental. Usando raíces más altas de la Ecuación (8.59) en la (8.56), obtenemos aproximaciones a las funciones de onda de los estados excitados. Se puede demostrar que estas funciones de onda aproximadas son ortogonales (Problema 8.33).

La solución de las Ecuaciones (8.59) y (8.56) se simplifica si son nulas tantas integrales como sea posible. Podemos hacer que algunos de los elementos no diagonales H_{ij} se anulen, escogiendo las funciones f_k como funciones propias de algún operador $\hat{A}$ que conmute con $\hat{H}$. Si f_i y f_j corresponden a valores propios diferentes de $\hat{A}$, entonces H_{ij} se anula (Teorema 6 de la Sección 7.4). Si las funciones f_k son ortonormales, todos los elementos no diagonales S_{ij} se anulan también ($S_{ij} = \delta_{ij}$). Si las funciones f_k escogidas inicialmente no son ortogonales, podemos usar el procedimiento de Schmidt (o algún otro) para construir n combinaciones lineales de dichas funciones f_k que sean ortogonales, y usar entonces las funciones ortogonalizadas.

Las Ecuaciones (8.56) y (8.59) son también válidas cuando se elimina la restricción de que la función variacional sea real.

EJEMPLO Construya una función variacional lineal para la partícula en una caja unidimensional de longitud l añadiendo más funciones a la función $x(l - x)$ del primer ejemplo de la Sección 8.1, y obtenga las energías y las funciones de onda de los cuatro estados más bajos.

En la función de prueba $\phi = \sum_{k=1}^{n} c_k f_k$, tomamos $f_1 = x(l - x)$. Puesto que queremos aproximaciones a los cuatro estados más bajos, n debe valer al menos 4. Hay un número infinito de posibles funciones que se comportan bien que pueden utilizase para definir f_2, f_3 y f_4. La función $x^2(l - x)^2$ satisface las condiciones límite de anularse en $x = 0$ y $x = l$, y da lugar a integrales sencillas, así que tomamos $f_2 = x^2(l - x)^2$.

Si el origen se sitúa en el centro de la caja, la energía potencial (Figura 2.1) es una función par, y, como se ha indicado en la Sección 8.2, las funciones de onda son pares e impares de forma alternada (*véase* también Figura 2.3). (A lo largo de este ejemplo, los términos par e impar se referirán a la situación en la que el origen se sitúa en el centro de la caja.) Las funciones $f_1 = x(l - x)$ y $f_2 = x^2(l - x)^2$ son ambas pares (*véase* el Problema 8.28). Si tomásemos $\phi = c_1 x(l - x) + c_2 x^2(l - x)^2$, obtendríamos límites superiores a las energías de los dos estados más bajos con funciones de onda pares (los estados con $n = 1$ y $n = 3$), y funciones de onda aproximadas para esos dos estados. Puesto que también queremos aproximaciones a los estados con $n = 2$ y $n = 4$, añadiremos dos funciones que sean impares. Una función impar debe anularse en el origen [como se ha hecho notar después de la Ecuación (4.52)], así que necesitamos funciones que sean cero tanto en el punto medio de la caja $x = \frac{1}{2}l$, como en los extremos $x = 0$ y $x = l$. Una función sencilla con estas propiedades es $f_3 = x(l - x)(\frac{1}{2}l - x)$. Para obtener f_4 multiplicamos f_2 por $(\frac{1}{2}l - x)$. Así pues, tomamos $\phi = \sum_{k=1}^{4} c_k f_k$, con

$$f_1 = x(l - x),\ f_2 = x^2(l - x)^2,\ f_3 = x(l - x)(\tfrac{1}{2}l - x),\ f_4 = x^2(l - x)^2(\tfrac{1}{2}l - x) \tag{8.63}$$

Nótese que f_1, f_2, f_3 y f_4 son linealmente independientes, como se asumió en la expresión general (8.40).

Debido a que f_1 y f_2 son pares, y a que f_3 y f_4 son impares, muchas integrales del determinante secular se anulan. Así

$$S_{13} = S_{31} = 0, \quad S_{14} = S_{41} = 0, \quad S_{23} = S_{32} = 0, \quad S_{24} = S_{42} = 0 \tag{8.64}$$

ya que el integrando en cada una de estas integrales de solapamiento es una función impar con respecto al origen en el centro de la caja. Las funciones f_1, f_2, f_3 y f_4 son funciones propias del operador paridad $\hat{\Pi}$ (Sección 7.5). Concretamente, las funciones pares f_1 y f_2 tienen como valor propio de paridad $+1$, y las impares f_3 y f_4 tienen como valor propio de paridad -1. El operador $\hat{\Pi}$ conmuta con $\hat{H}$ (puesto que V es una función par), así que, de acuerdo con el Teorema 6 de la Sección 7.4, H_{ij} se anula si f_i es una función par y f_j una impar, o viceversa. De este modo,

$$H_{13} = H_{31} = 0, \quad H_{14} = H_{41} = 0, \quad H_{23} = H_{32} = 0, \quad H_{24} = H_{42} = 0 \tag{8.65}$$

Usando las relaciones (8.64) y (8.65), la ecuación secular (8.59) con $n = 4$ queda como sigue

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & 0 & 0 \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\ 0 & 0 & H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W \end{vmatrix} = 0 \tag{8.66}$$

El determinante secular tiene una forma diagonal por bloques, y es, por tanto, igual al producto de sus bloques [Ecuación (8.33)]:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\ H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W \end{vmatrix} = 0$$

Las cuatro raíces de esta ecuación se obtienen de las ecuaciones

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \tag{8.67}$$

$$\begin{vmatrix} H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\ H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W \end{vmatrix} = 0 \tag{8.68}$$

Sean W_1 y W_3 las raíces de (8.67) (que son aproximaciones a las energía de los niveles con $n = 1$ y $n = 3$), y sean W_2 y W_4 las raíces de (8.68). Después de obtener las raíces W resolviendo la ecuación secular, las sustituimos una a una en el sistema de Ecuaciones (8.56) para determinar los coeficientes c_k de la función variacional. De acuerdo con la ecuación secular (8.66), el sistema de ecuaciones (8.56) para la raíz W_1 es

$$\left.\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W_1)c_1^{(1)} + (H_{12} - S_{12}W_1)c_2^{(1)} &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W_1)c_1^{(1)} + (H_{22} - S_{22}W_1)c_2^{(1)} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{8.69a}$$

$$\left.\begin{aligned} (H_{33} - S_{33}W_1)c_3^{(1)} + (H_{34} - S_{34}W_1)c_4^{(1)} &= 0 \\ (H_{43} - S_{43}W_1)c_3^{(1)} + (H_{44} - S_{44}W_1)c_4^{(1)} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{8.69b}$$

Cómo W_1 es una raíz de (8.67), el determinante de los coeficientes de las Ecuaciones (8.69a) [que es el determinante de la Ecuación (8.67)] es igual a cero. De ahí que (8.69a) tenga una solución no trivial para $c_1^{(1)}$ y $c_2^{(1)}$. Sin embargo, W_1 no es una raíz de (8.68), de modo que el determinante de los coeficientes de las Ecuaciones (8.69b) es distinto de cero, y estas ecuaciones solamente tienen la solución trivial $c_3^{(1)} = c_4^{(1)} = 0$. La función de prueba ϕ_1 correspondiente a la raíz W_1 tiene, pues, la forma $\phi_1 = \sum_{k=1}^{4} c_k^{(1)} f_k = c_1^{(1)} f_1 + c_2^{(1)} f_2$. El mismo razonamiento muestra que ϕ_3 es una combinación lineal también de f_1 y f_2, mientras que ϕ_2 y ϕ_4 son cada una de ellas combinaciones lineales de f_3 y f_4:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= c_1^{(1)} f_1 + c_2^{(1)} f_2 \,, \qquad & \phi_3 &= c_1^{(3)} f_1 + c_2^{(3)} f_2 \\ \phi_2 &= c_3^{(2)} f_3 + c_4^{(2)} f_4 \,, \qquad & \phi_4 &= c_3^{(4)} f_3 + c_4^{(4)} f_4 \end{aligned} \tag{8.70}$$

Las funciones de onda pares ψ_1 y ψ_3 se aproximan mediante combinaciones lineales de las funciones pares f_1 y f_2, y las funciones de onda impares ψ_2 y ψ_4 se aproximan mediante combinaciones lineales de las funciones impares f_3 y f_4.

Cuando la ecuación secular tiene una forma diagonal por bloques, se factoriza en dos o más pequeñas ecuaciones seculares, y el sistema de ecuaciones simultaneas (8.56) se divide en dos o más sistemas de ecuaciones simultaneas más pequeños

Vamos a evaluar ahora las integrales H_{ij} y S_{ij} para resolver las Ecuaciones (8.67) y (8.68) y determinar W_1, W_2, W_3 y W_4. Tenemos

$$H_{11} = \langle f_1|\hat{H}|f_1\rangle = \int_0^l x(l-x)\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2}{dx^2}\left[x(l-x)\right]dx = \frac{\hbar^2 l^3}{6m}$$

$$S_{11} = \langle f_1|f_1\rangle = \int_0^l x^2(l-x)^2\,dx = \frac{l^5}{30}$$

donde se han usado las dos ecuaciones que siguen a la (8.11). Evaluando las restantes integrales usando las Ecuaciones (8.63), (8.50) y (8.53), obtenemos (Problema 8.29)

$$H_{12} = H_{21} = \langle f_2|\hat{H}|f_1\rangle = \hbar^2 l^5/30m\,, \qquad H_{22} = \hbar^2 l^7/105m$$

$$H_{33} = \hbar^2 l^5/40m\,, \qquad H_{44} = \hbar^2 l^9/1260m\,, \qquad H_{34} = H_{43} = \hbar^2 l^7/280m$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle f_1|f_2\rangle = l^7/140\,, \qquad S_{22} = l^9/630$$

$$S_{33} = l^7/840\,, \qquad S_{44} = l^{11}/27720\,, \qquad S_{34} = S_{43} = l^9/5040$$

La Ecuación (8.67) queda entonces como sigue

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\hbar^2 l^3}{6m} - \dfrac{l^5}{30}W & \dfrac{\hbar^2 l^5}{30m} - \dfrac{l^7}{140}W \\ \dfrac{\hbar^2 l^5}{30m} - \dfrac{l^7}{140}W & \dfrac{\hbar^2 l^7}{105m} - \dfrac{l^9}{630}W \end{vmatrix} = 0 \tag{8.71}$$

Usando el Teorema IV de la Sección 8.3, eliminamos las fracciones multiplicando la fila 1 del determinante por $420m/l^3$, la fila 2 por $1260m/l^5$, y el lado derecho de (8.71) por ambos factores. Obtenemos así

$$\begin{vmatrix} 70\hbar^2 - 14ml^2W & 14\hbar^2 l^2 - 3ml^4W \\ 42\hbar^2 - 9ml^2W & 12\hbar^2 l^2 - 2ml^4W \end{vmatrix} = 0 \tag{8.72}$$

$$m^2 l^4 W^2 - 56ml^2\hbar^2 W + 252\hbar^4 = 0$$

$$W = (\hbar^2/ml^2)(28 \pm \sqrt{532}) = 0.1250018\hbar^2/ml^2\,, \quad 1.293495\hbar^2/ml^2$$

De un modo análogo, sustituyendo las correspondientes integrales en la Ecuación (8.68), obtenemos las raíces (Problema 8.30)

$$W = (\hbar^2/ml^2)(60 \mp \sqrt{1620}) = 0.5002930\hbar^2/ml^2\,, \quad 2.5393425\hbar^2/ml^2 \tag{8.73}$$

Los valores aproximados $(ml^2/\hbar^2)W = 0.1250018$, 0.5002930, 1.293495 y 2.5393425, pueden compararse con los valores exactos [Ecuación (2.20)] $(ml^2/\hbar^2)E = 0.125$, 0.5, 1.125 y 2 para los cuatro estados más bajos. Los porcentajes de error son 0.0014%, 0.059%, 15.0% y 27.0% para $n = 1, 2, 3$ y 4, respectivamente. Hemos conseguido resultados excelentes para $n = 1$ y $n = 2$, pero muy malos para $n = 3$ y $n = 4$.

Determinemos ahora las funciones de onda aproximadas correspondientes a las raíces W obtenidas. La sustitución de $W_1 = 0.1250018\hbar^2/ml^2$ en el sistema de Ecuaciones (8.69a) correspondiente a (8.72), proporciona (después de dividir por $\hbar^2$)

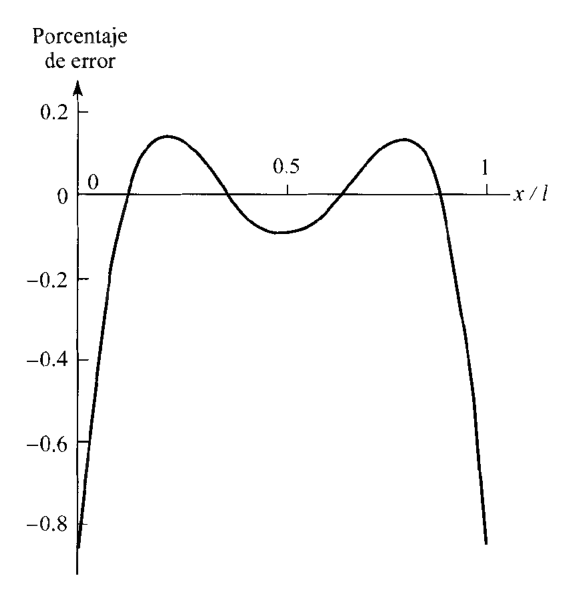


FIGURA 8.1 Porcentaje de desviación de la función variacional lineal (8.75) respecto a la verdadera función de onda del estado fundamental de la partícula en la caja.

$$\begin{aligned} 0.023095c_1^{(1)} - 0.020381c_2^{(1)}l^2 &= 0 \\ -0.061144c_1^{(1)} + 0.053960c_2^{(1)}l^2 &= 0 \end{aligned} \tag{8.74}$$

donde el primer coeficiente, por ejemplo, se obtiene de la ecuación

$$70\hbar^2 - 14ml^2W = 70h^2/4\pi^2 - 14(0.1250018)h^2 = 0.023095h^2$$

Para resolver las ecuaciones homogéneas (8.74), seguimos el procedimiento dado al final de la Sección 8.4. Descartamos la segunda ecuación de (8.74), pasamos el término $c_2^{(1)}$ al lado derecho, y despejamos la razón entre los coeficientes. Obtenemos así

$$c_1^{(1)} = k\,, \quad c_2^{(1)} = 1.133k/l^2$$

donde k es una constante. Calculamos entonces k mediante la condición de normalización:

$$\begin{aligned} \langle\phi_1|\phi_1\rangle = 1 &= \langle kf_1 + 1.133kf_2/l^2|kf_1 + 1.133kf_2/l^2\rangle \\ &= k^2(\langle f_1|f_1\rangle + 2.266\langle f_1|f_2\rangle/l^2 + 1.284\langle f_2|f_2\rangle/l^4) \\ &- k^2(S_{11} + 2.266S_{12}/l^2 + 1.284S_{22}/l^4) = 0.05156k^2l^5 \end{aligned}$$

donde hemos usado los valores obtenidos anteriormente para las integrales de solapamiento. Nos queda $k = 4.404/l^{5/2}$, y

$$\phi_1 = c_1^{(1)}f_1 + c_2^{(1)}f_2 = 4.404f_1/l^{5/2} + 4.990f_2/l^{9/2}$$

$$\phi_1 = l^{-1/2}[4.404(x/l)(1 - x/l) + 4.990(x/l)^2(1 - x/l)^2] \tag{8.75}$$

donde hemos usado la Ecuación (8.63). La Figura 8.1 muestra como se desvía, en porcentaje de error, la función ϕ_1 de la función de onda exacta ψ_1 a lo largo de la caja.

Usando a su vez las raíces W_2, W_3 y W_4 en la Ecuación (8.56), obtenemos las siguientes funciones

variacionales lineales normalizadas (Problema 8.31), donde $X \equiv x/l$:

$$\phi_2 = l^{-1/2}[16.78X(1-X)(\tfrac{1}{2}-X) + 71.85X^2(1-X)^2(\tfrac{1}{2}-X)]$$
$$\phi_3 = l^{-1/2}[28.65X(1-X) - 132.7X^2(1-X)^2] \tag{8.76}$$
$$\phi_4 = l^{-1/2}[98.99X(1-X)(\tfrac{1}{2}-X) - 572.3X^2(1-X)^2(\tfrac{1}{2}-X)]$$

8.6 MATRICES, VALORES PROPIOS Y VECTORES PROPIOS

Las matrices fueron introducidas en el año 1857 por el matemático y abogado Arthur Cayley como una forma abreviada de manejar ecuaciones lineales simultáneas y transformaciones lineales de un conjunto de variables a otro. El sistema de ecuaciones lineales no homogéneas (8.35) puede escribirse como una ecuación matricial de la forma

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \tag{8.77}$$

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \tag{8.78}$$

donde $\mathbf{A}$ es la matriz de coeficientes, y $\mathbf{x}$ y $\mathbf{b}$ son matrices columna. La equivalencia entre (8.35) y (8.77) se comprueba fácilmente usando la regla de multiplicación matricial (7.106).

El ***determinante*** de una matriz cuadrada $\mathbf{A}$ es el determinante formado por los elementos de dicha matriz. Si $\det \mathbf{A} \neq 0$, se dice que la matriz $\mathbf{A}$ es *no singular*. La ***inversa*** de una matriz cuadrada $\mathbf{A}$ de orden n es la matriz cuadrada que multiplicada por $\mathbf{A}$ da la matriz unidad de orden n. Llamando $\mathbf{A}^{-1}$ a la inversa, tenemos

$$\mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I} \tag{8.79*}$$

Puede demostrarse que $\mathbf{A}^{-1}$ existe si, y sólo si, $\det \mathbf{A} \neq 0$. (Sobre métodos eficientes de cálculo de $\mathbf{A}^{-1}$, *véase* Press et al., Sec. 2.3; Shoup, Sec. 3.3; Problema 8.43. Muchas hojas de cálculo incorporan la opción de determinar la inversa de una matriz.)

Si $\det \mathbf{A} \neq 0$ para la matriz de coeficientes $\mathbf{A}$ de la Ecuación (8.77), entonces podemos multiplicar la ecuación matricial (8.78) por $\mathbf{A}^{-1}$ a cada lado del signo igual por la izquierda para obtener $\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{Ax}) = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}$. Puesto que la multiplicación matricial es asociativa (Sección 7.10), tenemos $\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{Ax}) = (\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A})\mathbf{x} = \mathbf{Ix} = \mathbf{x}$. Así pues, la multiplicación por la izquierda de (8.78) por $\mathbf{A}^{-1}$ da $\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b}$ como solución de las incógnitas del sistema de ecuaciones lineales no homogéneas.

El método de variaciones lineal es el más comúnmente usado para obtener funciones de onda moleculares aproximadas, y el álgebra matricial la técnica computacionalmente más eficiente para resolver las ecuaciones del método de variaciones lineal. Si las funciones $f_1, \ldots, f_n$ de la función variacional lineal $\phi = \sum_{k=1}^{n} c_k f_k$ se escogen de manera que sean ortonormales, entonces $S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij}$, y el sistema de ecuaciones homogéneas (8.56) para los coeficientes c_k que minimizan la integral variacional, queda como sigue:

$$\begin{aligned} H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + \cdots + H_{1n}c_n &= Wc_1 \\ H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + \cdots + H_{2n}c_n &= Wc_2 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ H_{n1}c_1 + H_{n2}c_2 + \cdots + H_{nn}c_n &= Wc_n \end{aligned} \tag{8.80a}$$

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \cdots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (8.80b)$$

$$\mathbf{Hc} = W\mathbf{c} \quad (8.80c)$$

donde $\mathbf{H}$ es la matriz cuadrada formada por elementos $H_{ij} = \langle f_i|\hat{H}|f_j\rangle$, y $\mathbf{c}$ es el vector columna de coeficientes $c_1, \ldots, c_n$.. En la Ecuación (8.80c), $\mathbf{H}$ es una matriz conocida, y $\mathbf{c}$ y W son las incógnitas a determinar.

Si

$$\mathbf{Ac} = \lambda\mathbf{c} \quad \mathbf{(8.81)^*}$$

donde $\mathbf{A}$ es una matriz cuadrada, $\mathbf{c}$ es un vector columna con un elemento al menos distinto de cero, y λ es un escalar, entonces se dice que $\mathbf{c}$ es un ***vector propio*** (o vector característico) de $\mathbf{A}$, y que λ es un ***valor propio*** (o valor característico) de $\mathbf{A}$.

Comparando la Ecuación (8.81) con la (8.80c), vemos que la resolución del problema de variaciones lineal con $S_{ij} = \delta_{ij}$ supone la determinación de los valores propios y vectores propios de la matriz $\mathbf{H}$. La ecuación de valores propios matricial $\mathbf{Hc} = W\mathbf{c}$ equivale, pues, al sistema de ecuaciones homogéneas (8.56), que tiene una solución no trivial para los coeficientes c si, y sólo si, $\det(H_{ij} - \delta_{ij}W) = 0$ [Ecuación (8.58) con $S_{ij} = \delta_{ij}$]. Para una matriz cuadrada general $\mathbf{A}$ de orden n, la ecuación correspondiente que satisfacen los valores propios es

$$\det(A_{ij} - \delta_{ij}\lambda) = 0 \quad \mathbf{(8.82)^*}$$

Esta ecuación se denomina ***ecuación característica*** de la matriz $\mathbf{A}$. Cuando se desarrolla el determinante de orden n de (8.82), se obtiene un polinómio en λ (llamado ***polinomio característico***) cuya potencia más elevada es λ^n. El polinomio característico tiene n raíces para λ (algunas de las cuales pueden ser iguales entre sí, y otras pueden ser imaginarias), por lo que una matriz cuadrada de orden n tiene n valores propios. La ecuación matricial (8.90c) para $\mathbf{H}$ es la correspondiente a (8.81) para $\mathbf{A}$. Los elementos que forman los vectores propios de $\mathbf{A}$ satisfacen el siguiente sistema de ecuaciones, que corresponde al sistema (8.80a):

$$\begin{aligned} A_{11}c_1 + A_{12}c_2 + \cdots + A_{1n}c_n &= \lambda c_1 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ A_{n1}c_1 + A_{n2}c_2 + \cdots + A_{nn}c_n &= \lambda c_n \end{aligned} \quad (8.83)$$

Para cada valor propio diferente, tenemos un sistema de ecuaciones (8.83) diferente, y un conjunto de números $c_1, c_2, \ldots, c_n$ diferente, que forman un vector propio diferente.

Si todos los valores propios de una matriz son diferentes, puede demostrarse que la resolución del sistemas de ecuaciones (8.83) proporciona n vectores propios linealmente independientes (*véase* Strang, Sección 5.2), donde la ***independencia lineal*** significa que ningún vector propio puede escribirse como una combinación lineal de los demás. Si algunos valores propios son iguales, entonces la matriz puede tener un número inferior de vectores propios linealmente independientes. Las matrices que aparecen en mecánica cuántica son normalmente hermíticas (este término se define más adelante en esta sección), y una matriz hermítica de orden n tiene siempre n vectores propios linealmente independientes, incluso en el caso de que algunos de sus valores propios sean iguales (*véase* Strang, Sección 5.6 para la demostración).

Si $\mathbf{A}$ es una matriz diagonal ($a_{ij} = 0$ para $i \neq j$), entonces el determinante de la Ecuación (8.82) es diagonal. Un determinante diagonal es igual al producto de sus elementos diagonales [Ecuación (8.32)], de modo que la ecuación característica para una matriz diagonal es

$$(a_{11} - \lambda)(a_{12} - \lambda) \cdots (a_{nn} - \lambda) = 0$$

Las raíces de esta ecuación son $\lambda_1 = a_{11}, \lambda_2 = a_{22}, \ldots, \lambda_n = a_{nn}$. *Los valores propios de una matriz diagonal son iguales a sus elementos diagonales.* (Para los vectores propios, *véase* Problema 8.38.) Si $\mathbf{c}$ es un vector propio de $\mathbf{A}$, entonces $\mathbf{d} = k\mathbf{c}$ es también un vector propio de $\mathbf{A}$, donde k es una constante. Si k se escoge de modo que

$$\sum_{i=1}^{n} |d_i|^2 = 1 \qquad \textbf{(8.84)*}$$

entonces se dice que el vector columna $\mathbf{d}$ está ***normalizado***. Dos vectores columna $\mathbf{b}$ y $\mathbf{c}$ con n elementos cada uno, se dice que son ***ortogonales*** si

$$\sum_{i=1}^{n} b_i^* c_i = 0 \qquad \textbf{(8.85)*}$$

Denotemos los n valores propios y los correspondientes vectores propios de $\mathbf{H}$ en las ecuaciones (8.80) del método de variaciones lineal, mediante $W_1, W_2, \ldots, W_n$ y $\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)}, \ldots, \mathbf{c}^{(n)}$, de modo que

$$\mathbf{H}\mathbf{c}^{(i)} = W_i\mathbf{c}^{(i)} \qquad \text{para } i = 1, 2, \ldots, n \qquad (8.86)$$

donde $\mathbf{c}^{(i)}$ es un vector columna cuyos elementos son $c_1^{(i)}, \ldots, c_n^{(i)}$, y las funciones de base f_i son ortonormales. Sea $\mathbf{C}$, además, la matriz cuadrada cuyas columnas son los vectores propios de $\mathbf{H}$, y sea $\mathbf{W}$ la matriz diagonal cuyos elementos diagonales son los valores propios de $\mathbf{H}$:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_1^{(1)} & c_1^{(2)} & \cdots & c_1^{(n)} \\ c_2^{(1)} & c_2^{(2)} & \cdots & c_2^{(n)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ c_n^{(1)} & c_n^{(2)} & \cdots & c_n^{(n)} \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{W} = \begin{pmatrix} W_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & W_2 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & W_n \end{pmatrix} \qquad (8.87)$$

El sistema (8.86) de n ecuaciones de valores propios puede escribirse, de forma sencilla, como

$$\mathbf{HC} = \mathbf{CW} \qquad (8.88)$$

Para comprobar la Ecuación matricial (8.88), demostramos que cada elemento $(\mathbf{HC})_{ij}$ de la matriz $\mathbf{HC}$ es igual al correspondiente elemento $(\mathbf{CW})_{ij}$ de la matriz $\mathbf{CW}$. La regla de la multiplicación matricial (7.106) da $(\mathbf{HC})_{ij} = \sum_k H_{ik}(\mathbf{C})_{kj} = \sum_k H_{ik}c_k^{(j)}$. Consideremos la ecuación de valores propios $\mathbf{H}\mathbf{c}^{(j)} = W_j\mathbf{c}^{(j)}$ [Ecuación (8.86)], donde $\mathbf{H}\mathbf{c}^{(j)}$ y $W_j\mathbf{c}^{(j)}$ son matrices columna. Usando la Ecuación (7.106) para los elementos de la fila i de cada una de esas matrices columna, tenemos $\sum_k H_{ik}c_k^{(j)} = W_j c_i^{(j)}$, de modo que

$$(\mathbf{HC})_{ij} = \sum_k H_{ik}c_k^{(j)} = W_j c_i^{(j)}, \qquad (\mathbf{CW})_{ij} = \sum_k (\mathbf{C})_{ik}(\mathbf{W})_{kj} = \sum_k c_i^{(k)}\delta_{kj}W_k = c_i^{(j)}W_j$$

Por tanto, $(\mathbf{HC})_{ij} = (\mathbf{CW})_{ij}$, y la Ecuación (8.88) queda demostrada.

Suponiendo que la matriz $\mathbf{C}$ tiene inversa (*véase* más adelante), podemos multiplicar cada lado de la Ecuación (8.88) por $\mathbf{C}^{-1}$ por la izquierda para obtener $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{HC} = \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{CW})$. [Como la multiplicación matricial no es conmutativa, cuando multiplicamos cada lado de $\mathbf{HC} = \mathbf{CW}$ por $\mathbf{C}^{-1}$, hemos de poner el factor $\mathbf{C}^{-1}$ a la izquierda de $\mathbf{HC}$ y a la izquierda de $\mathbf{CW}$ (o a la derecha de $\mathbf{HC}$ y a la derecha de $\mathbf{CW}$).] Tenemos $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{HC} = \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{CW}) = (\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C})\mathbf{W} = \mathbf{IW} = \mathbf{W}$:

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{HC} = \mathbf{W} \tag{8.89}$$

Para simplificar la Ecuación (8.89), debemos aprender más sobre matrices.

Una matriz cuadrada $\mathbf{B}$ es ***simétrica*** si todos sus elementos satisfacen $b_{ij} = b_{ji}$. Los elementos de la matriz simétrica son simétricos con respecto a la diagonal principal; por ejemplo, $b_{12} = b_{21}$. Una matriz cuadrada $\mathbf{D}$ es una ***matriz hermítica*** si todos sus elementos satisfacen $d_{ij} = d_{ji}^*$. Por ejemplo, si

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 2 & 5 & 0 \\ 5 & i & 2i \\ 0 & 2i & 4 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{N} = \begin{pmatrix} 6 & 1+2i & 8 \\ 1-2i & -1 & -i \\ 8 & i & 0 \end{pmatrix} \tag{8.90}$$

entonces $\mathbf{M}$ es simétrica y $\mathbf{N}$ es hermítica. (Nótese que los elementos diagonales de una matriz hermítica deben ser reales: $d_{ii} = d_{ii}^*$.) Una ***matriz real*** es aquella cuyos elementos son todos números reales. Una matriz hermítica real es una matriz simétrica.

La ***traspuesta*** $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ (con frecuencia escrita $\tilde{\mathbf{A}}$) de una matriz $\mathbf{A}$, es la matriz que se forma intercambiando las filas y columnas de $\mathbf{A}$, de modo que la columna 1 se transforma en la fila 1, la columna 2 en la fila 2, y así sucesivamente. Los elementos a_{ij}^{T} de $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ están relacionados con los elementos de $\mathbf{A}$ mediante $a_{ij}^{\mathrm{T}} = a_{ji}$. Para una matriz cuadrada, la traspuesta se obtiene reflejando los elementos sobre la diagonal principal. Una matriz simétrica es igual a su traspuesta. Así pues, para la matriz $\mathbf{M}$ de la Ecuación (8.90), tenemos $\mathbf{M}^{\mathrm{T}} = \mathbf{M}$.

La ***conjugada compleja*** $\mathbf{A}^*$ de $\mathbf{A}$ es la matriz que se forma tomando el conjugado complejo de cada elemento de $\mathbf{A}$. La ***traspuesta conjugada*** $\mathbf{A}^\dagger$ de la matriz $\mathbf{A}$ se forma tomando la traspuesta de $\mathbf{A}^*$. Así pues, $\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^*)^{\mathrm{T}}$, y

$$a_{ij}^\dagger = a_{ji}^* \tag{8.91}$$

(Los físicos llaman a $\mathbf{A}^\dagger$ la *adjunta* de $\mathbf{A}$, un nombre que los matemáticos usan para referirse a una matriz completamente diferente.) Un ejemplo es

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 3+i \\ 0 & 4i \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{B}^{\mathrm{T}} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 3+i & 4i \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{B}^\dagger = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 3-i & -4i \end{pmatrix}$$

Una ***matriz ortogonal*** es aquélla cuya inversa es igual a su traspuesta:

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{\mathrm{T}} \qquad \text{si } \mathbf{A} \text{ es ortogonal} \tag{8.92}$$

Una ***matriz unitaria*** es aquélla cuya inversa es igual a su traspuesta conjugada:

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger \qquad \text{si } \mathbf{U} \text{ es unitaria} \tag{8.93}$$

De la definición (8.93), tenemos que $\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U} = \mathbf{I}$ si $\mathbf{U}$ es unitaria. Igualando $(\mathbf{U}^\dagger\mathbf{U})_{ij}$ a $\mathbf{I}_{ij}$, obtenemos (Problema 8.35)

$$\sum_k u_{ki}^* u_{kj} = \delta_{ij} \tag{8.94}$$

para las columnas i y j de una matriz unitaria. Las columnas de una matriz unitaria (vistas como vectores columna) son pues ortogonales y están normalizadas (es decir son ortonormales), como

se ha definido en las Ecuaciones (8.85) y (8.84). A la inversa, si la Ecuación (8.94) es cierta para todas las columnas, entonces la matriz $\mathbf{U}$ es unitaria. Si $\mathbf{U}$ es unitaria y real, entonces $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^T$, y $\mathbf{U}$ es una matriz ortogonal.

Puede demostrarse que dos vectores propios de una matriz hermítica $\mathbf{H}$ que corresponden a valores propios diferentes son ortogonales (*véase* Strang, Sección 5.5). Para los vectores propios de $\mathbf{H}$ que corresponden al mismo valor propio, se pueden tomar combinaciones lineales de ellos que sean vectores propios ortogonales de $\mathbf{H}$. Los elementos de un vector propio pueden multiplicarse, además, por una constante para normalizar el vector propio. Los vectores propios de una matriz hermítica pueden escogerse de manera que sean ortonormales. Si se hace así, entonces la matriz de vectores propios $\mathbf{C}$ de la Ecuación (8.87) es una matriz unitaria, y $\mathbf{C}^{\ \ 1} = \mathbf{C}^\dagger$. La Ecuación (8.89) queda entonces como sigue:

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{W} \qquad \text{si } \mathbf{H} \text{ es hermítica} \tag{8.95}$$

Para el caso habitual de que $\mathbf{H}$ sea real además de hermítica (es decir que $\mathbf{H}$ sea real y simétrica), los coeficientes c en la Ecuación (8.80a) son reales (puesto que W y los elementos H_{ij} son reales), y $\mathbf{C}$ es real, además de unitaria; es decir, $\mathbf{C}$ es ortogonal, con $\mathbf{C}^{\ \ 1} = \mathbf{C}^T$. La Ecuación (8.95) queda como sigue:

$$\mathbf{C}^T \mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{W} \qquad \text{si } \mathbf{H} \text{ es real y simétrica} \tag{8.96}$$

Se demuestra que los valores propios de una matriz hermítica son números reales (*véase* Strang, Sección 5.5).

EJEMPLO Obtenga los valores propios y los vectores propios normalizados de la matriz hermítica

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 3 & 2i \\ -2i & 0 \end{pmatrix}$$

resolviendo ecuaciones algebraicas. Compruebe entonces que $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{A}\mathbf{C}$ es diagonal, siendo $\mathbf{C}$ la matriz de vectores propios.

La ecuación característica (8.82) para los valores propios λ es $\det(a_{ij} \quad \delta_{ij}\lambda) = 0$, que en este caso proporciona

$$\begin{vmatrix} 3-\lambda & 2i \\ -2i & -\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\lambda^2 \quad 3\lambda \quad 4 = 0$$

$$\lambda_1 = 4, \qquad \lambda_2 = -1$$

Un teorema útil para comprobar los cálculos de valores propios es el siguiente (*Strang*, Ejercicio 5.1.9): la suma de los elementos diagonales de una matriz cuadrada $\mathbf{A}$ de orden n es igual a la suma de los valores propios λ_i de $\mathbf{A}$; es decir, $\sum_{i=1}^n a_{ii} = \sum_{i=1}^n \lambda_i$. En este ejemplo, $\sum_i a_{ii} = 3 + 0 = 3$, que es igual a la suma $4 - 1 = 3$ de los valores propios.

Para la raíz $\lambda_1 = 4$, el sistema de ecuaciones simultáneas (8.83) es

$$(3-\lambda_1)c_1^{(1)} + 2ic_2^{(1)} = 0$$

$$-2ic_1^{(1)} - \lambda_1 c_2^{(1)} = 0$$

o

$$-c_1^{(1)} + 2ic_2^{(1)} = 0$$

$$-2ic_1^{(1)} - 4c_2^{(1)} - 0$$

Descartando una cualquiera de estas ecuaciones, obtenemos

$$c_1^{(1)} = 2ic_2^{(1)}$$

y normalizando, nos queda

$$1 = |c_1^{(1)}|^2 + |c_2^{(1)}|^2 = 4|c_2^{(1)}|^2 + |c_2^{(1)}|^2$$

$$|c_2^{(1)}| = 1/\sqrt{5}, \qquad c_2^{(1)} = 1/\sqrt{5}$$

$$c_1^{(1)} = 2ic_2^{(1)} = 2i/\sqrt{5}$$

donde hemos tomado la fase de $c_2^{(1)}$ igual a cero.

De un modo similar, obtenemos para $\lambda_2 = 1$ (Problema 8.41)

$$c_1^{(2)} = -i/\sqrt{5}, \qquad c_2^{(2)} = 2/\sqrt{5}$$

Los vectores propios normalizados son entonces

$$\mathbf{c}^{(1)} = \begin{pmatrix} 2i/\sqrt{5} \\ 1/\sqrt{5} \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{c}^{(2)} = \begin{pmatrix} -i/\sqrt{5} \\ 2/\sqrt{5} \end{pmatrix}$$

Como los valores propios λ_1 y λ_2 de la matriz hermítica $\mathbf{A}$ son diferentes, los vectores propios $\mathbf{c}^{(1)}$ y $\mathbf{c}^{(2)}$ son ortogonales (como el lector puede comprobar). $\mathbf{c}^{(1)}$ y $\mathbf{c}^{(2)}$ también están normalizados. Por tanto, la matriz $\mathbf{C}$ es unitaria, y $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^\dagger$. Formando $\mathbf{C}$ y su traspuesta conjugada, tenemos

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{AC} = \mathbf{C}^\dagger\mathbf{AC} = \begin{pmatrix} -2i/\sqrt{5} & 1/\sqrt{5} \\ i/\sqrt{5} & 2/\sqrt{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 3 & 2i \\ -2i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2i/\sqrt{5} & -i/\sqrt{5} \\ 1/\sqrt{5} & 2/\sqrt{5} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} -2i/\sqrt{5} & 1/\sqrt{5} \\ i/\sqrt{5} & 2/\sqrt{5} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 8i/\sqrt{5} & i/\sqrt{5} \\ 4/\sqrt{5} & -2/\sqrt{5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

que es la matriz diagonal de valores propios.

Hemos demostrado que, si $\mathbf{H}$ es una matriz simétrica real con valores propios W_i y vectores propios ortonormales $\mathbf{c}^{(i)}$ (es decir, si $\mathbf{Hc}^{(i)} = W_i\mathbf{c}^{(i)}$ para $i = 1, 2, \ldots, n$), entonces $\mathbf{C}^T\mathbf{HC} = \mathbf{W}$ [Ecuación (8.96)], donde $\mathbf{C}$ es una matriz ortogonal real, cuyas columnas son los vectores propios $\mathbf{c}^{(i)}$, y $\mathbf{W}$ es la matriz diagonal de valores propios W_i. El inverso de este teorema también puede demostrarse fácilmente. Efectivamente, si $\mathbf{H}$ es una matriz simétrica real, $\mathbf{B}$ es una matriz ortogonal real, y $\mathbf{B}^T\mathbf{HB}$ es igual a una matriz diagonal $\mathbf{\Lambda}$, entonces las columnas de $\mathbf{B}$ son los vectores propios de $\mathbf{H}$, y los elementos diagonales de $\mathbf{\Lambda}$ son los valores propios de $\mathbf{H}$.

Para determinar los valores propios y los vectores propios de una matriz hermítica de orden n, podemos utilizar cualquiera de los siguientes procedimientos: (1) Resolver la ecuación característica $\det(H_{ij} - \delta_{ij}W) = 0$ [Ecuación (8.82)] para los valores propios $W_1, \ldots, W_2$. Luego, sustituir cada valor de W_k en el sistema de ecuaciones algebraico (8.80a), y resolver este sistema para obtener los elementos $c_1^{(k)}, \ldots, c_n^{(k)}$ del vector k-ésimo. (2) Buscar una matriz unitaria $\mathbf{C}$ que haga que el producto $\mathbf{C}^\dagger\mathbf{HC}$ sea una matriz diagonal. Los elementos diagonales de $\mathbf{C}^\dagger\mathbf{HC}$ son los valores propios de $\mathbf{H}$, y las columnas de $\mathbf{C}$ son los vectores propios ortonormales de $\mathbf{H}$. Para las grandes matrices con las que hay que tratar en química cuántica, el procedimiento (2) (llamado ***diagonalización matricial***) es computacionalmente mucho más rápido que el (1).

Una razón por la que el desarrollo del determinante característico y la resolución de la ecuación característica no son recomendables a la hora de calcular los valores propios de matrices grandes, es que, en estas matrices, un pequeño cambio en un coeficiente del polinomio característico puede producir un gran cambio en los valores propios (*véase* Problema 8.46). Debido a ello, tendríamos que calcular

los coeficientes del polinomio característico con una precisión de cientos o miles de cifras decimales para obtener valores propios con una precisión de varias cifras decimales. Aunque es cierto que para ciertas matrices un cambio insignificante en el valor de un elemento de la matriz puede dar lugar a grandes cambios en los valores propios, puede demostrarse que para matrices hermíticas, un pequeño cambio en un elemento de matriz siempre produce únicamente pequeños cambios en los valores propios. De ahí que el método (2) del párrafo anterior sea la forma correcta de obtener valores propios *precisos*

Un modo sistemático de diagonalizar una matriz simétrica real $\mathbf{H}$ es el siguiente: construimos una matriz ortogonal $\mathbf{O}_1$ tal que en la matriz $\mathbf{H}_1 \equiv \mathbf{O}_1^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{O}_1$ se anulen los elementos no diagonales que se corresponden con los elementos H_{12} y H_{21} de la matriz $\mathbf{H}$. (Como la matriz $\mathbf{H}$ es simétrica, tenemos $H_{12} = H_{21}$. Asimismo, las matrices transformadas $\mathbf{H}_1$, $\mathbf{H}_2, \ldots$ son simétricas.) Construimos a continuación una matriz ortogonal $\mathbf{O}_2$ tal que $\mathbf{H}_2 \equiv \mathbf{O}_2^{\mathrm{T}}\mathbf{H}_1\mathbf{O}_2 = \mathbf{O}_2^{\mathrm{T}}\mathbf{O}_1^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{O}_1\mathbf{O}_2$ tenga ceros en los lugares correspondientes a los elementos $(\mathbf{H}_1)_{13}$ y $(\mathbf{H}_1)_{31}$ de $\mathbf{H}_1$; y así sucesivamente. Desafortunadamente, cuando anulamos una pareja de elementos no diagonales en una etapa, algunos elementos no diagonales de los que se anularon en etapas anteriores pueden volver a tomar valores diferentes de cero, de modo que tenemos que volver atrás y retransformar los elementos no diagonales anteriores de nuevo una y otra vez. En general, es necesario un número infinito de etapas para conseguir que todos los elementos no diagonales sean iguales a cero. En la práctica, pasamos a la etapa siguiente cuando los valores absolutos de los elementos no diagonales a anular en la etapa anterior son inferiores a cierto número considerablemente pequeño, y detenemos el proceso cuando los valores absolutos de todos los elementos no diagonales caen por debajo de dicho número. Los valores propios son entonces los elementos diagonales de la matriz transformada $\cdots\mathbf{O}_3^{\mathrm{T}}\mathbf{O}_2^{\mathrm{T}}\mathbf{O}_1^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{O}_1\mathbf{O}_2\mathbf{O}_3\cdots$, y la matriz de vectores propios es el producto $\mathbf{O}_1\mathbf{O}_2\mathbf{O}_3\cdots$. Este método (el *método de Jacobi cíclico*) no es muy eficiente para matrices grandes cuando se ejecuta en un computador secuencial, pero si lo es cuando se ejecuta en un computador paralelo.

Existen métodos de diagonalización de matrices simétricas reales más eficientes que el de Jacobi, que se basan en realizar una serie de transformaciones ortogonales para reducir la matriz original $\mathbf{H}$ a una matriz tridiagonal simétrica $\mathbf{T}$. Una *matriz tridiagonal* es aquélla cuyos elementos son todos cero salvo los de la diagonal principal (elementos t_{ii}), los de la diagonal inmediatamente superior a la principal (elementos $t_{i-1,i}$), y los de la diagonal inmediatamente inferior a la principal (elementos $t_{i+1,i}$). La relación entre $\mathbf{T}$ y $\mathbf{H}$ es $\mathbf{T} = \mathbf{O}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{O}$, donde $\mathbf{O}$ es una matriz ortogonal real, que es igual al producto de las matrices ortogonales usadas en las etapas individuales que van de $\mathbf{H}$ a $\mathbf{T}$. Dos métodos eficientes de transformación de $\mathbf{H}$ en una matriz tridiagonal son el de Givens y el de Householder. Un método eficiente para obtener los valores propios de una matriz tridiagonal simétrica es el método $\mathbf{QR}$. En este método, $\mathbf{T}$ se expresa como como el producto de una matriz ortogonal $\mathbf{Q}$ por una matriz triangular superior $\mathbf{R}$ (que es aquélla en la que todos los elementos por debajo de la diagonal principal son iguales a cero). Una serie de etapas iterativas proporciona entonces matrices que convergen a una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son los valores propios de $\mathbf{T}$, que son los mismos que los valores propios de $\mathbf{H}$ (Problema 8.47). Con ciertos refinamientos, el método $\mathbf{QR}$ es una técnica muy eficiente de determinación de valores propios y vectores propios (*véase* Strang, Secciones 5.3 y 7.3 para los detalles).

Se puede obtener más información sobre las técnicas de diagonalización matricial y los correspondientes programas de computador en *Press et al.*, Capítulo 11; *Acton*, Capítulos 8 y 13; *Shoup*, Capítulo 4.

En *Press et al.* se hace una gran recopilación de métodos y programas de computador para cálculo científico y en ingenieria. El texto de este libro (incluyendo los programas) está disponible como software libre en la dirección de Internet www.nr.com/. (Las direcciones de Internet pueden

cambiar. Si el lector no encuentra el libro (Numerical Recipes) en esta dirección, puede utilizar un programa de búsqueda para localizarlo.)

En las direcciones www.netlib.org y gams.nist.gov pueden encontrarse diversos programas de cálculo matemático y científico. También puede conseguirse software matemático y de demostración libre para computadores personales de programas comerciales como el Mathcad y el Mapple en la dirección archives.math.utk.edu. (No teclee el último punto.)

En el Problema 8.49 se explica la forma en la que hay que utilizar el álgebra matricial para resolver ecuaciones variacionales lineales cuando se utilizan funciones de base no ortonormales.

La hoja de cálculo Excel puede utilizarse para calcular valores propios y vectores propios (*véase* Problema 8.45).

Algunos programas de tratamiento algebraico (como el Mathcad) y algunas calculadoras electrónicas también tienen comandos para determinar valores propios y vectores propios.

Los métodos de cálculo de valores propios y vectores propios de matrices discutidos en esta sección son útiles para matrices cuyo orden llega hasta 10^3. Pueden utilizarse métodos especiales para calcular algunos de los valores propios más bajos y sus correspondientes vectores propios de matrices que aparecen en ciertos problemas mecanocuánticos cuyo orden alcanza los 10^9 (*véase* Sección 13.21).

Como se ha señalado después de la Ecuación (8.81), para la función variacional lineal $\sum_{i=1}^{n} c_i f_i$ con funciones de base ortonormales f_i, los valores propios de la matriz **H** formada por los elementos de matriz $\langle f_j|\hat{H}|f_k\rangle$ son las raíces de la ecuación secular, y los vectores propios correspondientes a los valores propios W_m proporcionan los coeficientes de la función variacional correspondientes a W_m. En los Problemas 8.52 y 8.57 se aplica el método de variaciones lineal a sistemas como el doble pozo de potencial y el oscilador armónico, usando como funciones de base funciones de onda de la partícula en la caja, y utilizando un programa de tratamiento algebraico como el Mathcad para determinar los valores propios y los vectores propios de la matriz **H**.

Hemos discutido la diagonalización matricial en el contexto del método de variaciones lineal. Sin embargo, *la determinación de los valores propios a_k y de las funciones propias g_k de cualquier operador hermítico $\hat{A}$ ($\hat{A}g_k = a_k g_k$) puede formularse como un problema de diagonalización matricial.* Si escogemos un conjunto de base ortogonal completo $\{f_i\}$, y desarrollamos las funciones propias como $g_k = \sum_i c_i^{(k)} f_i$, entonces (Problema 8.51) los valores propios de la matriz **A**, formada por los elementos $a_{ij} = \langle f_i|\hat{A}|f_j\rangle$, son los valores propios del operador $\hat{A}$, y los elementos $c_j^{(k)}$ de los vectores propios $\mathbf{c}^{(k)}$ de **A** son los coeficientes de los desarrollos de las funciones propias g_k.

El material de esta sección enfatiza pues más la correspondencia existente entre operadores lineales y matrices, y entre funciones y vectores columna (Sección 7.10).

8.7 RESUMEN

El teorema de variaciones establece que para un sistema cuyo Hamiltoniano $\hat{H}$ es independiente del tiempo, y cuya energía del estado fundamental es E_1, se cumple que $\int \varphi^* \hat{H}\varphi d\tau / \int \varphi^* \varphi d\tau \geq E_1$, donde φ es cualquier función que se comporte bien y que satisfaga las condiciones límite del problema. El teorema de variaciones nos permite obtener aproximaciones a la energía y a la función de onda del estado fundamental.

En la Sección 8.3, se han revisado las matemáticas de los determinantes. Un conjunto de n ecuaciones lineales homogéneas con n incógnitas tiene solución trivial si, y sólo si, el determinante de los coeficientes es igual a cero.

Para la función variacional lineal $\varphi = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i$, la variación de los coeficientes c_i para minimizar la integral variacional W conduce a la ecuación secular $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$, cuyas raíces $W_1, \ldots, W_n$ son límites superiores a los n valores propios de la energía de los estados enlazantes más bajos. En dicha ecuación, tenemos que $H_{ij} \equiv \langle f_i|\hat{H}|f_j\rangle$ y $S_{ij} \equiv \langle f_i|f_j\rangle$. Sustituyendo las

raíces $W_1, \ldots, W_n$, una a una, en las ecuaciones homogéneas simultáneas (8.56), se determinan los coeficientes c_i que corresponden a cada una de las raíces W.

Los valores propios λ_i y los vectores propios $\mathbf{c}_i$ de una matriz cuadrada $\mathbf{A}$ satisfacen la ecuación $\mathbf{A}\mathbf{c}_i = \lambda_i \mathbf{c}_i$. Para una matriz hermítica $\mathbf{H}$, la matriz de vectores propios $\mathbf{C}$ (cuyas columnas son los vectores propios de $\mathbf{H}$) es unitaria (lo que significa que su inversa es igual a su conjugada traspuesta $\mathbf{C}^\dagger$), y $\mathbf{C}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{C}$ es igual a una matriz diagonal cuyos elementos diagonales son los valores propios de $\mathbf{H}$. Para una matriz simétrica real, la matriz de vectores propios es ortogonal. Para la función variacional lineal $\phi = \sum_i c_i f_i$, construida con funciones f_i ortonormales, cada conjunto de coeficientes optimizados c_i es un vector propio de la matriz formada por los elementos $\langle f_i|\hat{H}|f_j\rangle$, y los correspondientes valores de la integral variacional son los valores propios de esta matriz.

PROBLEMAS

8.1 Aplique la función variacional $\phi = e^{-cr}$ al átomo de hidrógeno. Escoja el parámetro c de forma que minimice la integral variacional, y calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental.

8.2 Compruebe la Ecuación (8.13) para $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$.

8.3 Si se aplica la función variacional normalizada $\phi = (3/l^3)^{1/2}x$ para $0 \leq x \leq l$ al problema de la partícula en la caja unidimensional, se encuentra que la integral variacional es igual a cero, y por tanto *menor* que la energía exacta del estado fundamental. ¿Qué es lo que falla?

8.4 Para una partícula en una caja tridimensional con aristas de longitud a, b y c, escriba la función variacional correspondiente a la extensión tridimensional de la función $\phi = x(l-x)$ usada en la Sección 8.1 para la partícula en una caja unidimensional. Utilice la integrales que se dan a continuación de la Ecuación (8.11) para evaluar la integral variacional para el caso tridimensional. Calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental.

8.5 (a) Considere un sistema unidimensional de una partícula con energía potencial

$$V = V_0 \quad \text{para } \tfrac{1}{4}l \leq x \leq \tfrac{3}{4}l, \qquad V = 0 \quad \text{para } 0 \leq x \leq \tfrac{1}{4}l \text{ y } \tfrac{3}{4}l \leq x \leq l$$

y $V = \infty$ en cualquier otra parte (donde V_0 es una constante). Represente V frente a x. Utilice la función variacional de prueba $\phi_1 = (2/l)^{1/2}\operatorname{sen}(\pi x/l)$ en $0 \leq x \leq l$ para estimar la energía del estado fundamental para $V_0 = \hbar^2/ml^2$, y compare el resultado con la energía exacta del estado fundamental $E = 5.75034\hbar^2/ml^2$. Para ahorrar tiempo en la evaluación de las integrales, nótese que $\langle\phi_1|\hat{H}|\phi_1\rangle = \langle\phi_1|\hat{T}|\phi_1\rangle + \langle\phi_1|\hat{V}|\phi_1\rangle$, y explique por qué $\langle\phi_1|\hat{T}|\phi_1\rangle$ es igual a la energía del estado fundamental de la partícula en la caja $h^2/8ml^2$. (b) Para este sistema utilice la función variacional $\phi_2 = x(l-x)$. Para ahorrar tiempo, nótese que $\langle\phi_2|\hat{T}|\phi_2\rangle$ viene dada por la ecuación que sigue a la (8.11). (¿Por qué?)

8.6 (a) Una partícula en una caja de potencial esférica de radio b tiene $V = 0$ para $0 < r < b$, y $V = \infty$ para $r > b$. Utilice la función de prueba $\phi = b - r$ para $0 \leq r \leq b$, y $\phi = 0$ para $r > b$, para estimar la energía del estado fundamental, y compare el resultado con la energía exacta $h^2/8mb^2$ (Problema 6.2). (b) Proponga otra función variacional sencilla que cumpla las condiciones límite para este problema, y calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental que proporciona esta función.

8.7 Un oscilador cuártico unidimensional tiene $V = cx^4$, donde c es una constante. Proponga una función variacional con un parámetro para este problema, obtenga el valor óptimo del parámetro que minimiza la integral variacional, y estime la energía del estado fundamental. Compare el resultado con la energía del estado fundamental obtenida en el Problema 4.32, utilizando el método de Numerov.

8.8 Utilice la función variacional $\phi = x^k(l-x)^k$ para una partícula en una caja de longitud l. Necesitará la integral

$$\int_0^l x^s(l-x)^t\,dx = l^{s+t+1}\frac{\Gamma(s+1)\Gamma(t+1)}{\Gamma(s+t+2)}$$

donde la función gamma satisface la relación $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$. La presencia de la función gamma $\Gamma(z)$ no debe preocupar, ya que estas funciones al final se cancelan. (a) Demuestre que la integral variacional es

igual a $(\hbar^2/ml^2)(4k^2+k)/(2k-1)$. (b) Obtenga el valor óptimo de k, y calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental para dicho valor de k.

8.9 La aplicación de la función variacional $\phi = e^{-cx^2}$ (donde c es un parámetro variacional) a un problema con $V = af(x)$, donde a es una constante positiva y $f(x)$ cierta función de x, proporciona la expresión para la integral variacional $W = c\hbar^2/2m + 15a/64c^3$. Obtenga el valor mínimo de W para esta función variacional.

8.10 Demuestre que para un sistema con un estado fundamental no degenerado $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau > E_1$, si ϕ_1 es cualquier función normalizada que se comporta bien y que no es igual a la función de onda exacta del estado fundamental. *Pista:* Sea b una constante positiva tal que $E_1 + b < E_2$. Transforme la Ecuación (8.4) en una desigualdad reemplazando todas las energías E_k, excepto la E_1, por $E_1 + b$. (La notación $E_1, E_2, \ldots$ es la dada en la Sección 8.2.)

8.11 (a) Aplique la función variacional $\phi = 1/(a^2+x^2)$ al oscilador armónico unidimensional. Escoja a de manera que minimice la integral variacional, y calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental. Algunas integrales útiles son

$$\int_0^\infty \frac{1}{(x^2+a^2)^2}\,dx = \frac{\pi}{4a^3} \qquad \int_0^\infty \frac{1}{(x^2+a^2)^3}\,dx = \frac{3\pi}{16a^5}$$

$$\int_0^\infty \frac{x^2}{(x^2+a^2)^2}\,dx = \frac{\pi}{4a} \qquad \int_0^\infty \frac{x^2}{(x^2+a^2)^4}\,dx = \frac{\pi}{32a^5}$$

(b) Estas integrales son funciones del parámetro a, y, por tanto, todas las ecuaciones anteriores pueden expresarse de la forma $\int_0^\infty f(x,a)dx = g(a)$. Tenemos $(d/da)\int_0^\infty f(x,a)dx = dg/da$. Suponiendo que el integrando se comporta bien, podemos intercambiar la diferenciación con la integración, lo que da $\int_0^\infty [\partial f(x,a)/\partial a]dx = dg/da$. Deduzca la segunda integral derivando la primera integral de la parte (a) con respecto a a.

8.12 En el año 1971, se publicó un artículo en el que se aplicaba la función variacional normalizada $N\exp(-br^2/a_0^2 - cr/a_0)$ al átomo de hidrógeno, y se afirmaba que la minimización de la integral variacional con respecto a los parámetros b y c daba una energía que era un 0.7% superior a la energía exacta del estado fundamental, para una masa nuclear infinita. Sin hacer ningún cálculo, explique por qué este resultado es incorrecto.

8.13 (a) Utilice la función triangular (7.35) como función variacional para el estado fundamental de la partícula en la caja. Nótese que $f''(x)$ es infinita en $x = \frac{1}{2}l$, debido a la discontinuidad de $f'(x)$ en dicho punto. Por tanto, la evaluación de la integral $\int f^* \hat{H} f dx$ se complica, debido a la parte de esta integral que contiene el término ff''. Una forma de evitar este problema es demostrar primero que

$$\int_0^l ff''\,dx = -\int_0^l (f')^2\,dx = -\int_0^{l/2} (f')^2\,dx - \int_{l/2}^l (f')^2\,dx \qquad (8.97)$$

para cualquier función que satisfaga las condiciones límite. Podemos evaluar entonces la integral variacional usando la expresión a la derecha de la Ecuación (8.97). Demuestre la Ecuación (8.97), y calcule el porcentaje de error de la energía del estado fundamental, usando esta función triangular. Nótese que esta función de prueba no contiene ningún parámetro. [Si el lector es ambicioso, puede intentar el siguiente procedimiento alternativo: nótese que $f'(x)$ incluye la función escalón de Heaviside (sección 7.7), y, por tanto, $f''(x)$ incluye la función delta de Dirac. Utilice las propiedades de la función delta para evaluar $\int_0^l ff''dx$, y obtenga el porcentaje de error usando esta función triangular.] (b) La función variacional ϕ del primer ejemplo dado en la Sección 8.1 tiene discontinuidades para ϕ' en $x = 0$ y $x = l$, de modo que, estrictamente hablando, deberíamos usar uno de los procedimientos de la parte (a) de este problema para evaluar $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle$. Hágalo así, y demuestre que se obtiene el resultado (8.12).

8.14 (a) Para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, utilice la función de prueba gaussiana

$$\phi = e^{-cr^2/a_0^2} \qquad (8.98)$$

Encuentre el valor óptimo de c, y calcule el porcentaje de error de la energía. (Las funciones variacionales gaussianas son ampliamente utilizadas en mecánica cuántica molecular; *véase* Sección 15.4.) (b) Multiplique la función (8.98) por el armónico esférico Y_2^0, y minimice la integral variacional. ¿Para qué estado del átomo de hidrógeno se obtiene, en este caso, un límite superior de la energía?

8.15 Para el sistema del Problema 8.5, explique por qué la función variacional $\phi = (2/l)^{1/2} \operatorname{sen}(2\pi x/l)$ proporciona un límite superior a la energía E_2 del primer estado excitado. (*Pista:* Con el origen en el centro de la caja, V es una función par.) Utilice esta función ϕ para evaluar la integral variacional para $V_0 = \hbar^2/ml^2$, y compare el resultado con el valor exacto $E_2 = 20.23604\hbar^2/ml^2$.

8.16 (a) Demuestre que el valor de un determinante en el que todos los elementos por debajo de la diagonal principal son cero, es igual al producto de los elementos de la diagonal.

8.17 Calcule

$$\begin{vmatrix} 2 & 5 & 1 & 3 \\ 8 & 0 & 4 & -1 \\ 6 & 6 & 6 & 1 \\ 5 & -2 & -2 & 2 \end{vmatrix}$$

8.18 (a) Considere alguna permutación de los enteros $1, 2, 3, \ldots, n$. La permutación es una *permutación par*, si un número par de intercambios de parejas de enteros deja la permutación en el orden natural $1, 2, 3, \ldots, n$. Una *permutación impar* requiere un número impar de intercambios de parejas para conseguir el orden natural. Por ejemplo, la permutación 3124 es par, ya que dos intercambios reestablecen el orden natural: 3124 → 1324 → 1234. Escriba y clasifique (en pares e impares) todas las permutaciones de 123. (b) Compruebe que la definición (8.24) del determinante de tercer orden es equivalente a

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - \sum (\pm 1) a_{1i} a_{2j} a_{3k}$$

donde ijk es una de las permutaciones de los enteros 123, la suma se extiende sobre las 3! diferentes permutaciones de estos enteros, y el signo de cada término es positivo o negativo dependiendo de que la permutación sea par o impar. (c) ¿Cómo definiríamos el determinante de orden n usando este tipo de definición?

8.19 Utilice la eliminación gaussiana con coeficientes separados para resolver

$$\begin{aligned} 2x_1 - x_2 + 4x_3 + 2x_4 &= 16 \\ 3x_1 \qquad - x_3 + 4x_4 &= -5 \\ 2x_1 + x_2 + x_3 - 2x_4 &= 8 \\ 4x_1 + 6x_2 + 2x_3 + x_4 &= 3 \end{aligned}$$

8.20 Cuando se programa la eliminación gaussiana en un computador (o en una calculadora electrónica), deben realizarse intercambios de ecuaciones para evitar dividir por un coeficiente que es mucho más pequeño, en valor absoluto, que los restantes coeficientes de las ecuaciones. Explique por qué la división por un coeficiente extremadamente pequeño puede dar lugar a errores grandes en los resultados.

8.21 La eliminación gaussiana puede utilizarse eficientemente para evaluar un determinante como sigue. Se divide cada elemento de la fila 1 del determinante (8.20) por a_{11}, y se coloca el factor a_{11} delante del determinante (Teorema IV de la Sección 8.3). Se restan entonces los múltiplos apropiados de los elementos de la fila 1 de los elementos de las filas 2, 3,...,n, para hacer que a_{21}, a_{31},...,a_{n1} sean cero (Teorema V). Se dividen a continuación los elementos de la segunda fila por el valor actual de a_{22}, y se coloca el factor a_{22} delante del determinante, y así sucesivamente. Al final, nos queda un determinante cuyos elementos por debajo de la diagonal principal son todos cero. De acuerdo con el Problema 8.16, este determinante es igual al producto de sus elementos diagonales. Utilice este procedimiento para evaluar el determinante del Problema 8.17.

8.22 Escriba un programa de computador que utilice la eliminación gaussiana para resolver un sistema de n ecuaciones lineales simultáneas no homogéneas con n incógnitas, donde $n \leq 10$. Pruebe el programa con un par de ejemplos.

8.23 Resuelva los siguientes sistemas de ecuaciones simultáneas usando la eliminación de Gauss-Jordan con coeficientes separados:

$$(a)\quad \begin{aligned} x + 2y + 3z &= 0 \\ 3x + y + 2z &= 0 \\ 2x + 3y + z &= 0 \end{aligned} \qquad (b)\quad \begin{aligned} x + 2y + 3z &= 0 \\ x - y + z &= 0 \\ 7x - y + 11z &= 0 \end{aligned}$$

8.24 Cuando la función variacional $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$ se aplica a cierto problema mecanocuántico, se obtiene $\langle f_1|\hat{H}|f_1\rangle = 4a$, $\langle f_1|\hat{H}|f_2\rangle = a$, $\langle f_2|\hat{H}|f_2\rangle = 6a$, $\langle f_1|f_1\rangle = 2b$, $\langle f_2|f_2\rangle = 3b$, y $\langle f_1|f_2\rangle = b$, donde a y b son constantes positivas conocidas. Utilice esta función variacional ϕ para obtener (en términos de a y b) límites superiores a las dos energías más bajas, y para cada W calcule los coeficientes c_1 y c_2 de la función ϕ normalizada.

8.25 Resuelva la ecuación secular de segundo orden (8.57) para el caso especial en el que $H_{11} = H_{22}$ y $S_{11} = S_{22}$. (*Recordatorio: f_1 y f_2 son funciones reales.*) Obtenga entonces c_1/c_2 para cada una de las dos raíces W_1 y W_2.

8.26 Para el sistema del Problema 8.5 con $V_0 = \hbar^2/ml^2$ (una partícula en una caja con una protuberancia rectangular en el centro), considere la función variacional lineal

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1 (2/l)^{1/2} \text{sen}\,(\pi x/l) + c_2 (2/l)^{1/2} \text{sen}\,(3\pi x/l)$$

en $0 \le x \le l$. (a) Explique por qué esta función variacional dará límites superiores a las energías E_1 y E_3 en la secuencia (8.61). (b) Explique por qué f_1 y f_2 son ortonormales. (c) Nótese que $\langle f_i|\hat{H}|f_j\rangle = \langle f_i|\hat{T}|f_j\rangle + \langle f_i|V|f_j\rangle$. Explique por qué $\hat{T} f_j = \varepsilon_j f_j$ (para $0 \le x \le l$), y obtenga los valores propios ε_1 y ε_2 de $\hat{T}$. Demuestre que $\langle f_i|\hat{T}|f_j\rangle = \delta_{ij}\varepsilon_j$. (d) Usando los resultados de las partes (b) y (c) como ayuda para evaluar las integrales, escriba y resuelva la ecuación secular. Obtenga entonces las funciones variacionales ϕ_1 y ϕ_2 que corresponden a W_1 y W_2. Compare W_1 y W_2 con las energías exactas $E_1 = 5.750345\hbar^2/ml^2$ y $E_3 = 44.808373\hbar^2/ml^2$. Compare W_1 con el valor $W = 5.753112\hbar^2/ml^2$ obtenido en el Problema 8.5 usando $\phi = f_1$. (e) Si queremos mejorar los resultados de la parte (d) usando una función variacional lineal de tres términos, ¿cuál sería la elección lógica de f_1, f_2 y f_3?

8.27 Aplique la función variacional lineal

$$\phi = c_1 x^2 (l - x) + c_2 x (l - x)^2, \qquad 0 \le x \le l$$

a la partícula en la caja unidimensional. Calcule los porcentajes de error para las energías de los estados $n = 1$ y $n = 2$. Dibuje $x^2(l - x)$, $x(l - x)^2$, y las dos funciones de onda aproximadas obtenidas. (Como ayuda para dibujar las funciones, encuentre los nodos, los máximos y los mínimos de cada función.)

8.28 Demuestre que si se hace el cambio de variable $x' \equiv x - \frac{1}{2}l$ (correspondiente al desplazamiento del origen al centro de la caja) en las funciones (8.63), entonces f_1 y f_2 son funciones pares de x', y f_3 y f_4 son funciones impares de dicha variable.

8.29 Compruebe los valores dados para H_{12}, H_{22}, S_{12} y S_{22} en el ejemplo de la Sección 8.5.

8.30 Obtenga las raíces dadas por la Ecuación (8.73) para la ecuación secular de funciones impares en el ejemplo de la Sección 8.5.

8.31 Obtenga las funciones ϕ_2 y ϕ_3 dadas por la Ecuación (8.76) en el ejemplo de la Sección 8.5.

8.32 Supongamos que la función variacional en la Ecuación (8.40) es compleja. Entonces, $c_j = a_j + ib_j$, donde a_j y b_j son números reales. Hay $2n$ parámetros para variar (es decir, los a_j y los b_j). (a) Utilice la regla de la cadena para demostrar que las condiciones de minimización $\partial W/\partial a_i = 0$ y $\partial W/\partial b_i = 0$ son equivalentes a las condiciones $\partial W/\partial c_i = 0$ y $\partial W/\partial c_i^* = 0$. (b) Demuestre que la minimización de W conduce a la Ecuación (8.54) y su conjugada compleja, que puede descartarse. De ahí que las Ecuaciones (8.54) y (8.59) sean válidas para funciones variacionales complejas.

8.33 Queremos demostrar que las funciones de onda aproximadas obtenidas mediante el método de variaciones lineal son ortogonales, y que las energías aproximadas obtenidas son límites superiores a las energías de los n estados más bajos. Sea ϕ_α la función aproximada cuya integral variacional vale W_α y cuyos coeficientes en la Ecuación (8.40) son $c_j^{(\alpha)}$. [Añadimos α para distinguir las n diferentes funciones ϕ.] Reescribimos la Ecuación (8.54) como sigue

$$\sum_k [(\langle f_i|\hat{H}|f_k\rangle - \langle f_i|f_k\rangle \mathbf{W}_\alpha)c_k^{(\alpha)}] = 0, \qquad i = 1, \ldots, n \tag{8.99}$$

(a) Demuestre que $\langle f_i|\hat{H} - W_\alpha|\phi_\alpha\rangle = 0$ probando que esta integral es igual al primer miembro de la Ecuación (8.99). (b) Utilice el resultado de (a) para demostrar que $\langle \phi_\beta|\hat{H} - W_\alpha|\phi_\alpha\rangle = 0$. y $\langle \phi_\alpha|\hat{H} - W_\beta|\phi_\beta\rangle^* = 0$, para todo α y β. (c) Iguale las dos integrales de (b) y utilice la propiedad hermítica de $\hat{H}$ para demostrar que $\langle \phi_\beta|\phi_\alpha\rangle(W_\beta - W_\alpha) = 0$. Concluimos que, para $W_\alpha \neq W_\beta$, ϕ_α y ϕ_β son ortogonales. (Para $W_\alpha = W_\beta$ podemos formar combinaciones lineales ortogonales de ϕ_α y ϕ_β que dan el mismo valor para la integral variacional.) (d) Sean $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_n$ las funciones de onda aproximadas normalizadas, obtenidas usando el método variacional, donde las funciones se escriben por orden de valor creciente de la integral variacional. Considere la función $g = \sum_{\alpha=1}^{n} b_\alpha \phi_\alpha$, donde $m \leq n$, y los coeficientes b_α se escogen de modo que $\langle g|\psi_1\rangle = 0$, $\langle g|\psi_2\rangle = 0, \ldots, \langle g|\psi_{m-1}\rangle = 0$, y suponga que g esta normalizada. Aquí $\psi_1, \psi_2, \ldots$ son las funciones de onda exactas de los estados más bajos de la energía. Explique por qué $\langle g|\hat{H}|g\rangle \geq E_m$. (*Véase* Sección 8.2.) (e) Utilice los resultados de las partes (b) y (c) para demostrar que $\langle \phi_\alpha|\hat{H}|\phi_\beta\rangle = 0$ para $\alpha \neq \beta$. (f) Use el resultado de (e) para demostrar que $\langle g|\hat{H}|g\rangle = \sum_{\alpha=1}^{m} |b_\alpha|^2 W_\alpha$. (g) Utilice la propiedad de ortonormalidad de las funciones ϕ para demostrar que $\sum_{\alpha=1}^{m} |b_\alpha|^2 = 1$. (h) Utilice los resultados de (f) y (g) para demostrar que $\langle g|\hat{H}|g\rangle \leq W_m$. *Pista: Véase* la Ecuación (8.5). (i) Combine (h) y (d) para obtener el resultado deseado: $W_m \geq E_m$ para $m = 1, 2, \ldots, n$.

8.34 Calcule $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{A}^{\mathrm{T}}$ y $\mathbf{A}^\dagger$, si

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 7 & 3 & 0 \\ 2-i & 2i & i \\ 1+i & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

8.35 Compruebe la ecuación de ortonormalidad (8.94) para los vectores columna de una matriz unitaria.

8.36 Si las funciones v y w están normalizadas y son ortogonales, y si v y w se desarrollan en términos del conjunto ortonormal completo $\{f_i\}$ como $v = \sum_i v_i f_i$ y $w = \sum_i w_i f_i$ (donde los coeficientes del desarrollo v_i y w_i son constantes), demuestre que los vectores columna $\mathbf{v}$ y $\mathbf{w}$ formados por los coeficientes de los desarrollos $v_1, v_2, \ldots$ y $w_1, w_2, \ldots$, respectivamente, están normalizados y son ortogonales, como se define en las Ecuaciones (8.84) y (8.85).

8.37 Sin usar el computador, obtenga los valores propios y los vectores propios normalizados de las siguientes matrices. Comience resolviendo la ecuación característica. Compruebe que la suma de los valores propios es igual a la traza de la matriz.

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 9 & 2 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$$

8.38 Si $\mathbf{A}$ es una matriz cuadrada diagonal de orden tres, con elementos diagonales a_{11}, a_{22} y a_{33} de valores diferentes, obtenga los valores propios normalizados de $\mathbf{A}$.

8.39 (a) Sin usar el computador, obtenga los valores propios y los vectores propios normalizados de

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}$$

(b) ¿Es la matriz $\mathbf{A}$ real y simétrica? ¿Es $\mathbf{A}$ hermítica? (c) ¿Es la matriz de vectores propios $\mathbf{C}$ ortogonal? ¿Es la matriz de vectores propios $\mathbf{C}$ unitaria? (c) Escriba $\mathbf{C}^{-1}$ sin hacer ningún cálculo. (e) Compruebe que $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{AC}$ es igual a la matriz diagonal de valores propios.

8.40 Para la matriz

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & -2i \\ 2i & 2 \end{pmatrix}$$

obtenga los valores propios y los vectores propios normalizados, y responda a las cuestiones (b) a (e) del Problema 8.39.

8.41 Obtenga el vector propio $\mathbf{c}^{(2)}$ correspondiente al valor propio λ_2 del ejemplo de la Sección 8.6.

8.42 Obtenga los valores propios y los vectores propios normalizados de la matriz

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -2 \\ 0 & 5 & 0 \\ -2 & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

8.43 Una forma eficiente de calcular la inversa de una matriz cuadrada **A** de orden n es la siguiente: (a) Coloque la matriz unidad **I** de orden n a la derecha de la matriz **A** para formar un conjunto de n filas por $2n$ columnas, que denotaremos mediante $(\mathbf{A}|\mathbf{I})$. (b) Aplique la eliminación de Gauss-Jordan a las filas de $(\mathbf{A}|\mathbf{I})$ de manera que se reduzca la parte **A** de $(\mathbf{A}|\mathbf{I})$ a la matriz unidad. Al final de este proceso, el conjunto tendrá la forma $(\mathbf{I}|\mathbf{B})$. La matriz **B** es la inversa $\mathbf{A}^{-1}$. (Si $\mathbf{A}^{-1}$ no existe, será imposible reducir la parte de **A** del conjunto a **I**.) Utilice este método para calcular la inversa de la matriz del Problema 8.42.

8.44 Utilice un programa de tratamiento algebraico para obtener los valores propios y los vectores propios normalizados de la matriz cuadrada **B** de orden seis, cuyos elementos son $b_{jk} = (j^2 + k^2)/(j + k)$.

8.45 La hoja de cálculo Excel puede calcular los valores propios y los vectores propios de matrices simétricas reales como sigue. Si los valores propios de la matriz simétrica real de orden n **H** se agrupan por orden creciente, $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \cdots < \lambda_n$, una extensión de un teorema dado por Rayleigh y Ritz establece que: λ_1 =min $(\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{x}/\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{x})$, donde **x** es un vector columna de orden n diferente de cero, cuyos elementos se hacen variar hasta minimizar la cantidad dada entre paréntesis; λ_2 =min $(\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{y}/\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{y})$ si $\mathbf{y}^{\mathrm{T}}\mathbf{c}_1 = 0$, donde $\mathbf{c}_1$ es el vector propio correspondiente a λ_1; λ_3 =min $(\mathbf{z}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{z}/\mathbf{z}^{\mathrm{T}}\mathbf{z})$ si $\mathbf{z}^{\mathrm{T}}\mathbf{c}_1 = 0$ y $\mathbf{z}^{\mathrm{T}}\mathbf{c}_2 = 0$, donde $\mathbf{c}_2$ es el vector propio correspondiente a λ_2; etc. (Nótese la analogía con los resultados de las Secciones 8.1 y 8.2.) Utilice este teorema para hacer que Excel encuentre los valores propios y los vectores propios normalizados de la matriz del Problema 8.39. *Pistas:* Dé nombre en Excel a las diferentes matrices implicadas. Multiplique las matrices **A** y **B**, seleccione un conjunto rectangular (con el tamaño adecuado) de celdas donde quiera que aparezca la matriz producto; teclee entonces =MMULT(A,B) y presione las teclas de Control, mayúsculas y Enter simultáneamente. La traspuesta de la matriz **C** se obtiene de modo similar usando la fórmula =TRANSPOSE(C). Para obtener λ_1, comience con un valor de prueba para **x**, y utilice la opción Buscar objetivo para variar **x** hasta que se minimice $\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{H}\mathbf{x}$, sujeto a la condición de que $\mathbf{x}^{\mathrm{T}}\mathbf{x} = 1$. Después de encontrar el primer valor propio y vector propio, añada la correspondiente condición de ortogonalidad y calcule el siguiente valor propio y vector propio, y así sucesivamente.

8.46 Para una matriz de orden 20 cuyos valores propios son $1, 2, 3, \ldots, 20$, la ecuación característica puede escribirse de la forma $\Pi_{m=1}^{20}(\lambda - m) = 0$, donde la notación producto se define en la Ecuación (16.29). Utilice una hoja de cálculo o un sistema de tratamiento algebráico para representar el polinomio característico de λ en el rango comprendido entre 0.9 y 20.1. Escoja la escala del eje vertical de manera que los puntos en los que la curva corta al eje horizontal se observen claramente. Añada ahora la cantidad $1 \times 10^{-8}\lambda^{19}$ al polinómio característico, dibújelo, y vea lo que ocurre con sus raíces. Si en la gráfica del polinomio modificado aparecen menos de 20 raíces, explique dónde están las que faltan. En el polinomio característico original, el coeficiente de λ^{19} es igual a la suma de los enteros que van de 1 a 20, que vale 210, así que, aunque el cambio realizado en el coeficiente de λ^{19} sea menor que una parte de 10^{10}, da lugar a una modificación sustancial de los valores propios.

8.47 Si $\mathbf{B} = \mathbf{M}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{M}$, demuestre que las matrices cuadradas **A** y **B** tienen los mismos valores propios. Exprese también los vectores propios de **B** en términos de los vectores propios de **A**. *Pistas:* Comience con la ecuación de valores propios de **A**, reemplace **A** por su expresión en términos de **B**, y multiplique la ecuación resultante por $\mathbf{M}^{-1}$ por la izquierda, para obtener la ecuación de valores propios de **B**.

8.48 Si $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$ son los valores propios de **A**, encuentre los valores propios de $\mathbf{A}^2$.

8.49 Este problema aborda la solución matricial del método de variaciones lineal cuando las funciones de base no son ortogonales. (a) Si las funciones $\{f_i\}$ en el desarrollo $\phi = \sum_{i=1}^{n} c_i f_i$ son no ortonormales, tomamos combinaciones lineales de las mismas para obtener un nuevo conjunto de funciones $\{g_m\}$ que sean ortonormales. Escribimos entonces $g_m = \sum_k a_{km} f_k$, para $m = 1, 2, \ldots, n$, donde los coeficientes a_{km} son constantes, y donde $\langle g_j | g_m \rangle = \delta_{jm}$. [Un procedimiento para escoger los coeficientes a_{km} es el método de Schmidt (sección 7.2); otro método es el que se discute en el Problema 8.50.] (a) Sustituya en $\langle g_j | g_m \rangle = \delta_{jm}$ los sumatorios para cada g, y demuestre que la ecuación resultante es equivalente a la

ecuación matricial $\mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{SA} = \mathbf{I}$, donde $\mathbf{I}$ es una matriz unidad, $\mathbf{S}$ es la matriz de solapamiento que contiene los elementos S_{jk}, y $\mathbf{A}$ es la matriz de coeficientes a_{km}. (b) Compruebe que el conjunto de ecuaciones (8.56) puede escribirse de la forma $\mathbf{Hc} = W\mathbf{Sc}$, donde $\mathbf{c}$ es el vector columna de coeficientes $c_1, c_2, \ldots, c_n$. Como hicimos al pasar de la Ecuación (8.80c) a la (8.96), introducimos el índice i para etiquetar los distintos valores propios y vectores propios, y escribimos $\mathbf{Hc} = W\mathbf{Sc}$ de la forma $\mathbf{Hc}^{(i)} = W_i\mathbf{Sc}^{(i)}$ para $i = 1, 2, \ldots, n$. Compruebe que $\mathbf{HC} = \mathbf{SCW}$, donde $\mathbf{C}$ y $\mathbf{W}$ son las matrices de la Ecuación (8.87). (c) Puesto que $\mathbf{AA}^{-1} = \mathbf{I}$, podemos escribir $\mathbf{HC} = \mathbf{SCW}$ como $\mathbf{HAA}^{-1}\mathbf{C} = \mathbf{SAA}^{-1}\mathbf{CW}$. Multiplique esta última ecuación por $\mathbf{A}^{\dagger}$ por la izquierda. Utilice el resultado de (a) para demostrar que se obtiene $\mathbf{H}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{W}$, donde $\mathbf{C}' = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{C}$ y $\mathbf{H}' \equiv \mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{HA}$. Comparando con la Ecuación (8.88), vemos que $\mathbf{H}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\mathbf{W}$ es la ecuación de valores propios de la matriz $\mathbf{H}'$. El procedimiento matricial para resolver el problema de variaciones lineal $\mathbf{HC} = \mathbf{SCW}$ con funciones de base no ortogonales es entonces el siguiente: (1) Calcule los elementos de matriz de $\mathbf{H}$ y $\mathbf{S}$ usando la base no ortogonal. (2) Utilice las integrales de solapamiento y un procedimiento como el método de Schmidt, para obtener una matriz $\mathbf{A}$ cuyos elementos a_{km} transformen las funciones no ortogonales $\{f_i\}$ en las funciones ortogonales $\{g_i\}$. (3) Calcule $\mathbf{H}'$ usando $\mathbf{H}' \equiv \mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{HA}$. (4) Obtenga los valores propios W_i y los vectores propios $\mathbf{c}'^{(i)}$ de la matriz $\mathbf{H}'$. (5) Utilice $\mathbf{C} \equiv \mathbf{AC}'$ para calcular la matriz de coeficientes $\mathbf{C}$. Los valores propios W_i obtenidos en la etapa (4) y los coeficientes obtenidos en la etapa (5), son las estimaciones de la energía deseadas y los coeficientes de las funciones variacionales.

8.50 El procedimiento de ***ortogonalización simétrico*** (o de ***Löwdin***) se usa a menudo para ortogonalizar un conjunto de base. Dado un conjunto de base no ortogonal $\{f_i\}$, formamos el conjunto de funciones $\{g_m\}$ como las combinaciones lineales $g_m = \sum_k a_{km} f_k$. Como se ha mostrado en la parte (a) del Problema 8.49, para que $\{g_m\}$ sea un conjunto ortogonal, la matriz de coeficientes de transformación a_{km} debe satisfacer $\mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{SA} = \mathbf{I}$, donde $\mathbf{S}$ es la matriz de solapamiento con los elementos $S_{jk} = \langle f_j | f_k \rangle$. Si la matriz cuadrada $\mathbf{B}$ satisface que $\mathbf{B}^2 = \mathbf{S}$, entonces $\mathbf{B}$ es la *raíz cuadrada* de $\mathbf{S}$, lo que se escribe de la forma $\mathbf{S} = \mathbf{S}^{1/2}$. (Una matriz puede tener más de una raíz cuadrada.) De este modo, $\mathbf{S}^{1/2}$ cumple que $\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}$. La inversa de $\mathbf{S}^{1/2}$ se escribe $\mathbf{S}^{-1/2}$. Por definición de la inversa, $\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{S}^{1/2} = \mathbf{S}^{1/2}\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{I}$. (a) Puesto que $\mathbf{S}$ es una matriz hermítica, puede ser diagonalizada por la matriz unitaria $\mathbf{U}$ de sus vectores propios ortonormales, con lo que tenemos $\mathbf{U}^{\dagger}\mathbf{SU} = \mathbf{s}$, donde $\mathbf{s}$ es la matriz diagonal de valores propios de $\mathbf{S}$. Demuestre que $\mathbf{S} = \mathbf{UsU}^{\dagger}$. (b) Denotemos mediante s_i los valores propios de $\mathbf{S}$, y mediante $\mathbf{s}$ y $\mathbf{s}^{-1/2}$ las matrices diagonales cuyos elementos diagonales son s_i y $s_i^{-1/2}$, respectivamente, donde $s_i^{-1/2}$ son las inversas de las raíces cuadradas *positivas* de los valores propios de $\mathbf{S}$. [Se puede demostrar que los valores propios de $\mathbf{S}$ son todos positivos (*véase Szabo y Ostlund*, pág. 143), así que no hay ninguna s_i igual a cero, y todas las $s_i^{-1/2}$ existen.] Demuestre que la matriz $\mathbf{M} \equiv \mathbf{Us}^{1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$ satisface $\mathbf{M}^2 = \mathbf{UsU}^{\dagger} = \mathbf{S}$, de modo que $\mathbf{M}$ es la raíz cuadrada de $\mathbf{S}$: $\mathbf{M} = \mathbf{S}^{1/2}$. (c) Demuestre que la matriz $\mathbf{N} \equiv \mathbf{Us}^{-1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$ satisface $\mathbf{MN} = \mathbf{I}$. Puesto que $\mathbf{M} = \mathbf{S}^{1/2}$, tenemos $\mathbf{S}^{1/2}\mathbf{N} = \mathbf{I}$, de modo que $\mathbf{N} = \mathbf{S}^{-1/2}$ y $\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{Us}^{-1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$. (d) El procedimiento de ortogonalización simétrica identifica la matriz de transformación $\mathbf{A}$ con la matriz $\mathbf{S}^{-1/2}$; es decir, $\mathbf{A} = \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{Us}^{-1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$. Para demostrar que esta elección satisface el requerimiento de que $\mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{SA} = \mathbf{I}$, necesitamos encontrar $\mathbf{A}^{\dagger}$. Demuestre que $(\mathbf{BC})^{\dagger} = \mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{B}^{\dagger}$ obteniendo los elementos (i, j)-ésimos de las matrices $(\mathbf{BC})^{\dagger}$ y $\mathbf{C}^{\dagger}\mathbf{B}^{\dagger}$. Tome entonces $\mathbf{C} = \mathbf{DE}$, y demuestre que $(\mathbf{BDE})^{\dagger} = \mathbf{E}^{\dagger}\mathbf{D}^{\dagger}\mathbf{B}^{\dagger}$. Demuestre a continuación que $\mathbf{A}^{\dagger} = \mathbf{Us}^{-1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$, y, entonces, que $\mathbf{A}^{\dagger}\mathbf{SA} = \mathbf{I}$. Por tanto, para usar la ortogonalización simétrica, obtenga los valores propios y los vectores propios ortonormales de $\mathbf{S}$, utilice los valores propios s_i para formar la matriz $\mathbf{s}^{-1/2}$, y los vectores propios para formar $\mathbf{U}$, calcule la matriz de transformación $\mathbf{A} = \mathbf{Us}^{-1/2}\mathbf{U}^{\dagger}$, y tome las funciones ortonormales $g_m = \sum_k a_{km} f_k$.

8.51 Suponga que $\hat{A}g_n = a_n g_n$. Desarrolle las funciones propias g_n en términos del conjunto ortonormal $\{f_i\}$ de acuerdo con $g_n = \sum_k c_k^{(n)} f_k$. Sustituya esta expresión en la ecuación de valores propios $\hat{A}g_n = a_n g_n$, multiplique por f_i^*, integre sobre todo el espacio, y demuestre que se obtiene el sistema de ecuaciones $\sum_k (A_{ik} - a_n\delta_{ik})c_k^{(n)} = 0$ para $i = 1, 2, 3, \ldots$, donde $A_{ik} \equiv \langle f_i | \hat{A} | f_j \rangle$. Este sistema de ecuaciones tiene la misma forma que el dado en la Ecuación (8.54), con $S_{ik} = \delta_{ik}$. Así pues, al igual que los valores W y los coeficientes c_k del sistema (8.54) con $S_{ik} = \delta_{ik}$ pueden obtenerse calculando los valores propios y los vectores propios de la matriz $\mathbf{H}$, los valores propios a_n de $\hat{A}$ y los coeficientes $c_k^{(n)}$ del desarrollo de las funciones propias g_n del operador $\hat{A}$ pueden obtenerse calculando los valores propios a_n y los vectores propios $\mathbf{c}^{(n)}$ de la matriz $\mathbf{A}$, cuyos elementos son A_{ik}.

8.52 Considere el doble pozo de potencial con $V = \infty$ para $x < 0$, $V = 0$ para $0 \leq x \leq \frac{1}{4}l$, $V = V_0$ para $\frac{1}{4}l < x < \frac{3}{4}l$, $V = 0$ para $\frac{3}{4}l \leq x \leq l$, y $V = \infty$ para $x > l$, donde l y V_0 son constantes positivas. Utilice el Mathcad, o algún otro programa de tratamiento algebraico, para aplicar el método de variaciones lineal a este problema, tomando como funciones de base las m funciones de onda de la partícula en la caja (pec) más bajas dadas por la Ecuación (2.23). Utilice variables adimensionales (Sección 4.4 y Problema 4.37). Disponga el cálculo de manera que V_0 y m puedan cambiarse fácilmente. Utilice la opción del programa de calculo de valores propios y vectores propios para obtener las energías y las funciones de onda aproximadas. Dibuje con el programa las gráficas de las cuatro funciones de onda aproximadas más bajas. Demuestre que $T_{jk} = k^2\pi^2\hbar^2/2ml^2$, pero haga que el programa evalúe las integrales V_{jk}. *Pista:* En el Mathcad, puede hacer falta ajustar el valor de la variable TOL. (a) Para $V_0 = 100\hbar^2/ml^2$, obtenga los cuatro niveles de energía más bajos usando los siguientes números de funciones de base pec: 4, 8, 16 y 32. Compare con los siguientes valores exactos de energías reducidas obtenidos usando la Ecuación (4.92): 45.802165653, 46.107222914, 113.938076461 y 143.353993916. ¿Qué funciones de base contribuyen sustancialmente a la función de onda del estado fundamental? ¿Cuáles contribuyen sustancialmente a la función de onda del primer estado excitado? (b) Con cuatro funciones de base, se obtiene que la energía variacional de la función de onda con un nodo correspondiente al primer estado excitado cae por debajo de la energía variacional de la función de onda sin nodos correspondiente al estado fundamental. ¿Significa esto una violación de las desigualdades de teorema variacional dadas por las Ecuaciones (8.60) a (8.62)?

8.53 Modifique la solución del Problema 8.52 del doble pozo para tratar por separado las funciones pares y las impares. Hágalo introduciendo un parámetro cuyo valor sea 1 ó 0, dependiendo de que las funciones de onda sean pares o impares. Calcule los dos valores propios más bajos del Hamiltoniano usando las primeras 16 funciones pares de la partícula en la caja. Repita el cálculo con las primeras 16 funciones impares. Compare los resultados con los obtenidos en el Problema 8.52.

8.54 Considere el problema unidimensional de una partícula con $V = V_0(\hbar^2/ml^2)x$ para $0 < x \leq l$ y $V = \infty$ en cualquier otra parte. Modifique la solución del Problema 8.52 para estimar los cuatro valores propios de la energía más bajos para $V_0 = 200$, usando los siguientes números de funciones de base de la partícula en la caja: (a) 8; (b) 12. Repare en el aspecto que tienen las cuatro funciones de onda más bajas. ¿Qué estados de la partícula en la caja contribuyen significativamente al estado fundamental? ¿Cuáles contribuyen al primer estado excitado?

8.55 Modifique la solución del Problema 8.52 para tratar el oscilador armónico unidimensional usando funciones de base de la partícula en la caja (pec). Recuerde que en la Sección 4.4 vimos que, para $E_r \leq 5$, la función de onda podía considerarse nula fuera de la región $-5 < x_r < 5$, donde E_r y x_r vienen dados por las Ecuaciones (4.83) y (4.84). Tomaremos por tanto las funciones de base pec de manera que se extiendan desde desde -5 hasta $+5$, situando el centro de la "caja"en $x_r = 0$. Puesto que la caja tiene una longitud de 10 unidades en x_r, tenemos $f_j = (2/10)^{1/2} \operatorname{sen}[j\pi(x_r + 5)/10]$ para $|x_r| \leq 5$ y $f_j = 0$ en cualquier otra parte. Es necesario revisar también los elementos de matriz de la energía cinética y de la energía potencial. Aumente el número de funciones de base pec hasta que todos los valores de la energía con $E_r < 5$ sean precisos hasta la tercera cifra decimal. Compruebe el aspecto de las tres funciones variacionales más bajas. ¿Qué funciones pec contribuyen más al estado fundamental? ¿Y al primer estado excitado?

8.56 Modifique la solución del Problema 8.52 para aplicar las funciones de base pec al oscilador cuártico unidimensional con $V = cx^4$. Utilice las pistas dadas en el Problema 8.55. Tome la "caja"de manera que se extienda entre $x_r = -3.5$ y 3.5, donde x_r se obtuvo en el Problema 4.32. Aumente el número de funciones de base pec hasta que los tres niveles de energía más bajos permanezcan estables en la tercera cifra decimal. Compare las tres energías más bajas con las obtenidas usando el método de Numerov en el Problema 4.32. Compruebe el aspecto de las tres funciones variacionales más bajas. Repita ahora los cálculos con una caja que va desde $x_r = -4.5$ hasta 4.5. ¿Para qué longitud de la caja obtenemos una convergencia más rápida hacia las energías exactas?

8.57 Aplique las funciones de base de la partícula en la caja a la ecuación radial del átomo de hidrógeno para estados con $l = 0$. Recuerde que en la Sección 6.9 expresamos el factor radial de la función de onda del átomo de hidrógeno como $R(r) = r^{-1}F(r)$, donde $F(r) = 0$ en $r = 0$. La función variacional en este problema tendrá la forma $\phi = r^{-1}F(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. Tome la función adimensional $F_r(r_r)$ como una combinación lineal de 28 funciones de base pec, donde la caja va desde $r_r = 0$ hasta 27, y r_r se definió en

la Sección 6.9. Deduzca las expresiones de las integrales H_{jk} y S_{jk}. Obtenga estimaciones para los tres energías más bajas con $l = 0$. Para la función variacional del estado fundamental, ¿cuántas funciones de base pec tienen un coeficiente superior a 0.1?

8.58 ¿Verdadero o falso? (a) La traspuesta de un vector columna es un vector fila. (b) La matriz producto **bc** de una vector fila **b** con n elementos por un vector columna **c** con n elementos es un escalar. (c) Los elementos diagonales de una matriz hermítica deben ser números reales. (d) Los valores propios de una matriz diagonal son iguales a los elementos diagonales. (e) Para una matriz cuadrada cuyos elementos por debajo de la diagonal son todos cero, los valores propios son iguales a los elementos de la diagonal principal. (*Véase* Problema 8.16.) (f) Todos los vectores columna no nulos con n elementos son vectores propios de la matriz unidad de orden n. (g) Todas las combinaciones lineales no nulas de dos vectores propios que corresponden al mismo valor propio de una matriz, son vectores propios de esa matriz. (h) El cero no está permitido como valor propio de una matriz. (i) Un vector columna nulo no está permitido como vector propio de una matriz. (j) Todas las matrices cuadradas tienen inversa. (k) Si $\mathbf{AB} = \mathbf{AC}$, entonces **B** debe ser igual a **C**. (l) Si **A** es una matriz cuadrada de orden n y **c** es un vector columna con n elementos, entonces **Ac** es un vector columna con n elementos.

CAPÍTULO 9

Teoría de perturbaciones

9.1 INTRODUCCIÓN

Discutimos ahora el segundo gran método de aproximación mecanocuántico: la teoría de perturbaciones.

Supongamos que tenemos un sistema con un Hamiltoniano independiente del tiempo $\hat{H}$, y que no podemos resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{9.1}$$

para obtener las funciones propias y valores propios de los estados estacionarios enlazantes. Supongamos también que el Hamiltoniano $\hat{H}$ es ligeramente diferente del Hamiltoniano $\hat{H}^0$ de un sistema cuya ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{9.2}$$

sabemos resolver. Un ejemplo es el oscilador anarmónico unidimensional con el Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2 + cx^3 + dx^4 \tag{9.3}$$

que está estrechamente relacionado con el Hamiltoniano del oscilador armónico, dado por

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2 \tag{9.4}$$

Si las constantes c y d en la Ecuación (9.3) son pequeñas, es de esperar que las funciones propias y los valores propios del oscilador anarmónico sean muy parecidas a las del oscilador armónico.

Llamaremos al sistema con Hamiltoniano $\hat{H}^0$ ***sistema sin perturbar***. El sistema con Hamiltoniano $\hat{H}$ es el ***sistema perturbado***. La diferencia entre los dos Hamiltonianos es la ***perturbación***, $\hat{H}'$:

$$\hat{H}' \equiv \hat{H} - \hat{H}^0 \tag{9.5}$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \tag*{\textbf{(9.6)*}}$$

(La prima no indica aquí diferenciación.) Para el oscilador anarmónico con el Hamiltoniano (9.3) la perturbación con respecto al oscilador armónico es $\hat{H}' = cx^3 + dx^4$.

En la ecuación de valores propios $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ [Ecuación (9.2)], $E_n^{(0)}$ y $\psi_n^{(0)}$ son las denominadas energía sin perturbar y función de onda sin perturbar del estado n. Si el Hamiltoniano $\hat{H}^0$ corresponde al oscilador armónico, dado por la Ecuación (9.4), entonces $E_n^{(0)}$ es igual a $(n+\frac{1}{2})h\nu$, donde n es un número entero no negativo. (Se usa n en lugar de v por coherencia con la notación de la teoría de perturbaciones.) Nótese que el superíndice $^{(0)}$ no se refiere al estado fundamental. La teoría de perturbaciones puede aplicarse a cualquier estado. El subíndice n denota el estado que estamos tratando, y el superíndice $^{(0)}$ el sistema sin perturbar.

Nuestro objetivo es relacionar las funciones propias y valores propios desconocidos del sistema perturbado con las funciones propias y valores propios conocidos del sistema sin perturbar. Para llevar a cabo esta tarea, imaginaremos que la perturbación se aplica gradualmente, produciendo un cambio continuo desde el sistema sin perturbar al sistema perturbado. Matemáticamente, esto equivale a introducir un parámetro λ en el Hamiltoniano, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \tag{9.7}$$

Cuando λ es cero, tenemos el sistema sin perturbar. Conforme aumenta λ, la perturbación crece, y en $\lambda = 1$ la perturbación se ha "aplicado" totalmente. Hemos introducido λ por conveniencia para relacionar las funciones propias perturbada y sin perturbar. Al final del tratamiento la eliminaremos, tomando $\lambda = 1$

En las Secciones 9.1 a la 9.8 consideraremos solamente Hamiltonianos independientes del tiempo y estados estacionarios. En la Sección 9.9 trataremos perturbaciones dependientes del tiempo.

9.2 TEORÍA DE PERTURBACIONES NO DEGENERADA

Los tratamientos perturbativos de niveles de energía degenerados y no degenerados son diferentes. En esta sección examinaremos el efecto de una perturbación sobre un nivel no degenerado. Si algunos de los niveles de energía del sistema sin perturbar son degenerados y otros son no degenerados, el tratamiento desarrollado en esta sección será aplicable solamente a los niveles no degenerados.

Teoría de perturbaciones no degenerada. Sea $\psi_n^{(0)}$ la función de onda de un nivel determinado no degenerado sin perturbar con energía $E_n^{(0)}$. Sea ψ_n la función de onda perturbada en la que se convierte $\psi_n^{(0)}$ cuando se aplica la perturbación. De acuerdo con las Ecuaciones (9.1) y (9.7), la ecuación de Schrödinger para el estado perturbado es

$$\hat{H}\psi_n = (\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n \tag{9.8}$$

Puesto que el Hamiltoniano en esta ecuación depende del parámetro λ, tanto las funciones propias ψ_n como los valores propios E_n dependen también de λ:

$$\psi_n = \psi_n(\lambda, q) \quad \text{y} \quad E_n = E_n(\lambda)$$

donde q denota las coordenadas del sistema. Desarrollemos ahora ψ_n y E_n en serie de Taylor de potencias de λ:

$$\psi_n = \psi_n|_{\lambda=0} + \left.\frac{\partial\psi_n}{\partial\lambda}\right|_{\lambda=0}\lambda + \left.\frac{\partial^2\psi_n}{\partial\lambda^2}\right|_{\lambda=0}\frac{\lambda^2}{2!} + \cdots \tag{9.9}$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \left.\frac{dE_n}{d\lambda}\right|_{\lambda=0}\lambda + \left.\frac{d^2E_n}{d\lambda^2}\right|_{\lambda=0}\frac{\lambda^2}{2!} + \cdots \tag{9.10}$$

Por hipótesis, cuando λ tiende a cero, ψ_n tiende a $\psi_n^{(0)}$ y E_n tiende a $E_n^{(0)}$:

$$\psi_n|_{\lambda=0} = \psi_n^{(0)} \quad \text{y} \quad E_n|_{\lambda=0} = E_n^{(0)} \tag{9.11}$$

Introducimos las siguientes abreviaturas:

$$\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!}\frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k}\bigg|_{\lambda=0}, \qquad E_n^{(k)} = \frac{1}{k!}\frac{d^k E_n}{d\lambda^k}\bigg|_{\lambda=0}, \qquad k = 1, 2, \ldots \tag{9.12}$$

Las Ecuaciones (9.9) y (9.10) se transforman en

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k\psi_n^{(k)} + \cdots \tag{9.13}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots + \lambda^k E_n^{(k)} + \cdots \tag{9.14}$$

Llamamos a $\psi_n^{(k)}$ y a $E_n^{(k)}$ ***correcciones de orden k*** de la función de onda y de la energía, donde $k = 1, 2, 3, \ldots$ Supondremos que las series (9.13) y (9.14) convergen para $\lambda = 1$, y cabe esperar que, para una perturbación pequeña, sea suficiente con tomar los primeros términos de estas series para obtener una buena aproximación a la energía y a la función de onda exactas.

Tomaremos $\psi_n^{(0)}$ de manera que esté normalizada: $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 1$. En lugar de la condición de normalización, a la función ψ_n le impondremos que satisfaga

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = 1 \tag{9.15}$$

Si ψ_n no cumple esta condición, entonces, multiplicándola por la constante $1/\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle$, obtenemos una función de onda perturbada que sí la cumple. La condición $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle = 1$, denominada *normalización intermedia*, simplifica el desarrollo. Nótese que la multiplicación de ψ_n por una constante no cambia la energía en la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, de modo que la utilización de la normalización intermedia no afecta a los resultados para las correcciones de la energía. Si se desea, al final del cálculo se puede multiplicar la función ψ_n, sujeta a la normalización intermedia, por una constante para normalizarla en el sentido usual.

Sustituyendo la Ecuación (9.13) en $1 = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n\rangle$ [Ecuación (9.15)], obtenemos

$$1 = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots$$

Puesto que esta ecuación es válida para todos los valores de λ comprendidos entre 0 y 1, los coeficientes de potencias similares de λ a cada lado de la ecuación deben ser iguales, como se demostró a continuación de la Ecuación (4.13). Igualando los coeficientes de λ^0, obtenemos $1 = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$, que se cumple al estar $\psi_n^{(0)}$ normalizada. Igualando los coeficientes de λ^1, de λ^2, y así sucesivamente, obtenemos

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0, \qquad \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = 0, \qquad \text{etc.} \tag{9.16}$$

Como vemos, cuando se utiliza la normalización intermedia, las correcciones de la función de onda son ortogonales a $\psi_n^{(0)}$.

Sustituyendo las Ecuaciones (9.13) y (9.14) en la ecuación de Schrödinger (9.8), obtenemos

$$(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$

y agrupando los términos con potencias similares de λ, nos queda

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} + \lambda(\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(\hat{H}^0\psi_n^{(2)} + \hat{H}'\psi_n^{(1)}) + \cdots = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} + \lambda(E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}) + \lambda^2(E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(2)}) + \cdots \tag{9.17}$$

Asumiendo que las series convergen adecuadamente, para que cada una de las series que están a ambos lados de la Ecuación (9.17) sean iguales para todos los valores de λ, se ha de cumplir que los coeficientes de potencias similares de λ en ambas series sean iguales.

Igualando los coeficientes de los términos λ^0, obtenemos $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$, que es la ecuación de Schrödinger para el sistema sin perturbar (9.2), y que no nos aporta ninguna información nueva.

Igualando los coeficientes de los términos λ^1, obtenemos

$$\hat{H}'\psi_n^{(0)} + \hat{H}^0\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)}$$

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} + E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\psi_n^{(0)} - \hat{H}'\psi_n^{(0)} \quad (9.18)$$

Corrección de primer orden de la energía. Para determinar $E_n^{(1)}$, multiplicamos la Ecuación (9.18) por $\psi_m^{(0)*}$ e integramos en todo el espacio. Obtenemos así

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle - \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (9.19)$$

donde hemos usado la notación bracket [Ecuaciones (7.1) y (7.3)]. Utilizando también la propiedad de hermiticidad (7.12) para el Hamiltoniano $\hat{H}^0$, tenemos que el primer término de la izquierda de la Ecuación (9.19) queda como sigue:

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(1)}|\hat{H}^0|\psi_m^{(0)}\rangle^* = \langle\psi_n^{(1)}|\hat{H}^0\psi_m^{(0)}\rangle^*$$

$$= \langle\psi_n^{(1)}|E_m^{(0)}\psi_m^{(0)}\rangle^* = E_m^{(0)*}\langle\psi_n^{(1)}|\psi_m^{(0)}\rangle^* = E_m^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \quad (9.20)$$

donde hemos usado la ecuación de Schrödinger sin perturbar $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$, así como la Ecuación (7.4), y el hecho de que la energía $E_m^{(0)}$ sea real. Sustituyendo la Ecuación (9.20) en la (9.19), y usando la condición de ortonormalidad $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle = \delta_{mn}$ para las funciones no perturbadas, obtenemos

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\delta_{mn} - \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (9.21)$$

Si $m = n$, el lado de la izquierda de la Ecuación (9.21) es igual a cero, y esta ecuación queda como sigue:

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\tau \quad \mathbf{(9.22)*}$$

La corrección de primer orden de la energía se obtiene promediando la perturbación $\hat{H}'$ sobre las correspondientes funciones de onda sin perturbar.

Haciendo $\lambda = 1$ en la Ecuación (9.14), tenemos

$$E_n \approx E_n^{(0)} + E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}d\tau \quad (9.23)$$

EJEMPLO Para el oscilador anarmónico cuyo Hamiltoniano viene dado por la Ecuación (9.3), obtenga $E_n^{(1)}$ para el estado fundamental, tomando como sistema sin perturbar el oscilador armónico.

De acuerdo con las Ecuaciones (9.3) a (9.5), la perturbación viene dada por

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = cx^3 + dx^4$$

y la corrección de primer orden de la energía para el estado con número cuántico v viene dada, de acuerdo con la Ecuación (9.22), por $E_v^{(1)} = \langle\psi_v^{(0)}|cx^3 + dx^4|\psi_v^{(0)}\rangle$, donde $\psi_v^{(0)}$ es la función de onda del oscilador armónico para el estado v. Para el estado fundamental $v = 0$, usando $\psi_0^{(0)} = (\alpha/\pi)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$ [Ecuación (4.55)], obtenemos

$$E_0^{(1)} = \langle\psi_0^{(0)}|cx^3 + dx^4|\psi_0^{(0)}\rangle = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_{\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}(cx^3 + dx^4)dx$$

La integral desde $-\infty$ hasta ∞ de la función impar $cx^3e^{-\alpha x^2}$ es cero. Utilizando la integral (A.9) del Apéndice con $n = 2$ y la Ecuación (4.33) para α, nos queda

$$E_0^{(1)} = 2d\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2}x^4\, dx = \frac{3d}{4\alpha^2} = \frac{3dh^2}{64\pi^4\nu^2 m^2}$$

Dado que la energía del estado estado fundamental sin perturbar es $E_0^{(0)} = \frac{1}{2}h\nu$, tenemos entonces que $E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \frac{1}{2}h\nu + 3dh^2/64\pi^4\nu^2m^2$.

Corrección de primer orden de la función de onda. Para $m \neq n$, la Ecuación (9.21) queda como sigue

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = -\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle, \qquad m \neq n \tag{9.24}$$

Para obtener $\psi_n^{(1)}$, desarrollamos esta función en términos del conjunto ortogonal completo formado por las funciones propias sin perturbar $\psi_m^{(0)}$ del operador hermítico $\hat{H}^0$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_m a_m \psi_m^{(0)}, \qquad \text{donde } a_m = \langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \tag{9.25}$$

donde hemos usado la Ecuación (7.41) para los coeficientes del desarrollo a_m. Identificando $\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$ con a_m en la Ecuación (9.24), nos queda

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})a_m = -\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'\,\psi_n^{(0)}\rangle, \qquad \text{donde } m \neq n$$

Por hipótesis, el nivel $E_n^{(0)}$ no está degenerado, así que $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ para $m \neq n$, y podemos dividir por $(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})$ para obtener

$$a_m = \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \qquad m \neq n \tag{9.26}$$

Todos los coeficientes a_m del desarrollo (9.25) de $\psi_n^{(1)}$ se calculan usando la Ecuación (9.26), salvo el coeficiente a_n correspondiente a $\psi_n^{(0)}$. La segunda de las Ecuaciones (9.25) nos dice que $a_n = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$. Recordemos que la elección de la condición de normalización intermedia para ψ_n hace que $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$ [Ecuación (9.16)]. Por tanto, $a_n = \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$, y las Ecuaciones (9.25) y (9.26) proporcionan la siguiente expresión para la corrección de primer orden de la función de onda

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,\psi_m^{(0)} \tag{9.27}$$

El símbolo $\sum_{m\neq n}$ significa que la suma se extiende sobre todos los estados sin perturbar, salvo el estado n.

Haciendo $\lambda = 1$ en la Ecuación (9.13) y usando solamente la corrección de primer orden de la función de onda, obtenemos como aproximación a la función de onda perturbada

$$\psi_n \approx \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,\psi_m^{(0)} \tag{9.28}$$

(Para la corrección $\psi_n^{(2)}$ y la normalización de ψ, *véase* Kemble, Capítulo XI.)

Corrección de segundo orden de la energía. Igualando los coeficientes de los términos λ^2 de la Ecuación (9.17), obtenemos

$$\hat{H}^0\psi_n^{(2)} - E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} = E_n^{(2)}\psi_n^{(0)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} - \hat{H}'\psi_n^{(1)} \tag{9.29}$$

y multiplicando esta ecuación por $\psi_m^{(0)*}$ e integrando en todo el espacio, nos queda

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(2)}\rangle - E_n^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle \tag{9.30}$$

La integral $\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(2)}\rangle$ aquí es la misma que la integral de la Ecuación (9.20), salvo que $\psi_n^{(1)}$ está reemplazada por $\psi_n^{(2)}$. Cambiando $\psi_n^{(1)}$ por $\psi_n^{(2)}$ en (9.20), obtenemos

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(2)}\rangle = E_m^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle \tag{9.31}$$

Utilización ahora la Ecuación (9.31) y la condición de ortonormalidad de las funciones sin perturbar en la Ecuación (9.30), nos queda

$$(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)}\delta_{mn} + E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle - \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle \tag{9.32}$$

Para $m = n$ el lado de la izquierda de la Ecuación (9.32) es cero, y obtenemos

$$E_n^{(2)} = -E_n^{(1)}\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle$$

$$E_n^{(2)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(1)}\rangle \quad y \tag{9.33}$$

ya que $\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$ [Ecuación (9.16)]. Nótese que, según la Ecuación (9.33), para determinar la corrección de *segundo* orden de la energía sólo hemos de conocer la corrección de *primer* orden de la función de onda. De hecho, puede demostrarse que conociendo $\psi_n^{(1)}$ se puede determinar también $E_n^{(3)}$. En general, puede demostrarse que conociendo las correcciones de las funciones de onda de hasta k-ésimo orden, pueden determinarse las correcciones de la energía de hasta $2k+1$ orden (*véase Bates*, Vol. I. pág. 184).

Sustituyendo la Ecuación (9.27) para $\psi_n^{(1)}$ en la Ecuación (9.33), nos queda

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle \tag{9.34}$$

ya que los coeficientes a_m [Ecuación (9.26)] son constantes que pueden salir fuera de al integral. Como $\hat{H}'$ es hermítico, tenemos

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_m^{(0)}\rangle = \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle^*$$
$$= |\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle|^2$$

y

$$E_n^{(2)} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{9.35}$$

que es la expresión para $E_n^{(2)}$ en términos de las energías y las funciones de onda sin perturbar.

La inclusión de $E_n^{(2)}$ en la Ecuación (9.14) con $\lambda = 1$, da como energía aproximada para el estado perturbado

$$E_n \approx E_n^{(0)} + H'_{nn} + \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \tag{9.36}$$

donde las integrales incluyen las funciones de onda normalizadas sin perturbar.

Para las fórmulas correspondientes a las correcciones de la energía de órdenes más elevados, *véase* Bates, Volumen I, páginas 181 185. (La forma de la teoría de perturbaciones desarrollada en esta sección, se conoce como ***teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger***; existen otros desarrollos.)

Discusión. La Ecuación (9.28) muestra que el efecto que produce la perturbación sobre la función de onda $\psi_n^{(0)}$ es "mezclar" contribuciones de otros estados $\psi_m^{(0)}$ con $m \neq n$. Debido al factor $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$, las contribuciones más importantes (aparte de la de $\psi_n^{(0)}$) a la función de onda perturbada provienen de los estados con energias más próximas a la del estado n.

Para calcular la corrección de primer orden de la energía, sólo tenemos que evaluar la integral H'_{nn}, mientras que para calcular la corrección de segundo orden de la energía, hemos de evaluar los elementos de matriz de $\hat{H}'$ entre el estado n y los estados m restantes, y hacer entonces la suma infinita que aparece en la Ecuación (9.35). En muchos casos, es imposible calcular exactamente la corrección de segundo orden de la energía. Las correcciones de tercer orden y órdenes superiores de la energía son incluso más difíciles de manejar.

Las sumas de las Ecuaciones (9.28) y (9.36) son sumas sobre diferentes estados más que sobre diferentes valores de energía. Si algunos niveles de energía (distintos del n-ésimo) son degenerados, debemos incluir un término en la suma para cada función de onda linealmente independiente correspondiente a los niveles degenerados.

La razón por la que la suma se extiende sobre los estados, en las Ecuaciones (9.28) y (9.36), está en que necesitamos un conjunto completo de funciones en el desarrollo (9.25), y hemos de incluir, por tanto, todas las funciones de onda linealmente independientes. Si el problema sin perturbar tiene funciones de onda del continuo (como, por ejemplo, en el átomo de hidrógeno) hemos de incluir también la integral sobre las funciones del continuo si queremos tener un conjunto completo. Si $\psi_E^{(0)}$ representa una función de onda sin perturbar del continuo de energía $E^{(0)}$, entonces las Ecuaciones (9.27) y (9.35) se transforman en

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H'_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \int \frac{H'_{E,n}}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} \psi_E^{(0)} \, dE^{(0)}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|H'_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \int \frac{|H'_{E,n}|^2}{E_n^{(0)} - E^{(0)}} \, dE^{(0)} \tag{9.37}$$

donde $H'_{E,n} = \langle \psi_E^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$. Las integrales que aparecen en estas ecuaciones se extienden sobre todo el rango de energías de estados del continuo (por ejemplo, de cero a infinito para el átomo de hidrógeno). La existencia de estados del continuo en el problema sin perturbar hace más difícil todavía la evaluación de la corrección de segundo de la energía $E_n^{(2)}$.

El método variacional-perturbativo. Este método nos permite estimar de forma precisa $E^{(2)}$ y correcciones perturbativas de la energía de órdenes más elevados para el estado fundamental del sistema, sin evaluar las sumas infinitas de la Ecuación (9.36). El método se basa en la desigualdad

$$\langle u | \hat{H}^0 - E_g^{(0)} | u \rangle + \langle u | \hat{H}' - E_g^{(1)} | \psi_g^{(0)} \rangle + \langle \psi_g^{(0)} | \hat{H}' - E_g^{(1)} | u \rangle \geq E_g^{(2)} \tag{9.38}$$

donde u es cualquier función que se comporte bien y que satisfaga las condiciones límite del sistema, y el subíndice f se refiere al estado fundamental. Para la demostración de la Ecuación (9.38) *véase*

Hameka. Sección 7-9. Tomando u como una función de prueba con parámetros que podamos variar para minimizar el lado de la izquierda de la Ecuación (9.38), podemos estimar $E_g^{(2)}$. La función u resulta ser una aproximación a $\psi_g^{(1)}$, la corrección de primer orden de la función de onda del estado fundamental, de modo que u puede utilizarse también para estimar $E_g^{(3)}$. Pueden utilizarse integrales variacionales similares para calcular correcciones de alto orden de la energía y de la función de onda del estado fundamental.

9.3 TRATAMIENTO PERTURBATIVO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL ÁTOMO DE HELIO

El átomo de helio tiene dos electrones y un núcleo de carga $+2e$. Supondremos que el núcleo está en reposo (Sección 6.6), y situaremos el origen del sistema de coordenadas en el núcleo. Las coordenadas de los electrones 1 y 2 son (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2); *véase* Figura 9.1. Si tomamos la carga nuclear como $+Ze$, en lugar de $+2e$, podemos tratar iones helioides como H^-, Li^+, Be^{2+}. El operador Hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze'^2}{r_1} - \frac{Ze'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}} \tag{9.39}$$

donde m_e es la masa del electrón, r_1 y r_2 son las distancias de los electrones 1 y 2 al núcleo, y r_{12} es la distancia del electrón 1 al 2. Los dos primeros términos son los operadores energía cinética de los electrones [Ecuación (3.48)]. Los términos tercero y cuarto son las energías potenciales de atracción entre los electrones y el núcleo. El último término es la energía potencial de repulsión interelectrónica [Ecuación (6.58)]. Nótese que la energía potencial de un sistema de partículas interactuantes no puede escribirse como la suma de las energías de potencial de las partículas individuales. La energía potencial es una propiedad del sistema como un todo.

La ecuación de Schrödinger tiene seis variables independientes, una para cada electrón. En coordenadas polares esféricas tenemos, $\psi = \psi(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2)$.

El operador ∇_1^2 viene dado por la Ecuación (6.6), reemplazando r, θ, ϕ por r_1, θ_1, ϕ_1. La variable r_{12} es $[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}$, y usando las relaciones existentes entre las coordenadas cartesianas y las polares esféricas, podemos expresar r_{12} en términos de $r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2$.

Debido al término $1/r_{12}$, la Ecuación de Schrödinger para el helio no es separable en ningún sistema de coordenadas, y hemos de emplear métodos aproximados. Para utilizar el método de perturbaciones, separamos el Hamiltoniano (9.39) en dos partes, $\hat{H}^0$ y $\hat{H}'$, donde $\hat{H}^0$ es el Hamil-

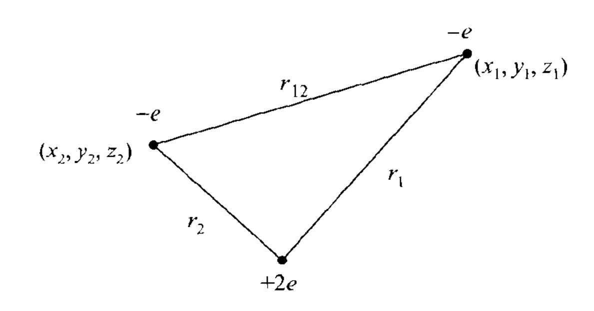


FIGURA 9.1 Distancias en el átomo de helio.

toniano de un problema resoluble de forma exacta. Si escogemos

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze'^2}{r_2} \tag{9.40}$$

$$\hat{H}' = \frac{e'^2}{r_{12}} \tag{9.41}$$

entonces $\hat{H}^0$ es la suma de los dos Hamiltonianos hidrogenoides, uno para cada electrón; es decir:

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 \tag{9.42}$$

$$\hat{H}_1^0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{Ze'^2}{r_1}, \qquad \hat{H}_2^0 \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{Ze'^2}{r_2} \tag{9.43}$$

El sistema sin perturbar es un átomo de helio en el que los dos electrones no interaccionan. Aunque este sistema no existe, ello no impide que lo utilicemos para aplicar la teoría de perturbaciones.

Como el Hamiltoniano sin perturbar (9.42) es la suma de los Hamiltonianos de dos partículas independientes, podemos utilizar los resultados del método de separación de variables dados por las Ecuaciones (6.18) a (6.24), para concluir que las funciones de onda sin perturbar tienen la forma

$$\psi^{(0)}(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = F_1(r_1, \theta_1, \phi_1)F_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \tag{9.44}$$

y que las energías sin perturbar vienen dadas por

$$E^{(0)} = E_1 + E_2 \tag{9.45}$$

$$\hat{H}_1^0 F_1 = E_1 F_1, \qquad \hat{H}_2^0 F_2 = E_2 F_2 \tag{9.46}$$

Puesto que $\hat{H}_1^0$ y $\hat{H}_2^0$ son Hamiltonianos hidrogenoides, las soluciones de las Ecuaciones (9.46) son las funciones propias y valores propios hidrogenoides. De la Ecuación (6.94), tenemos

$$E_1 = -\frac{Z^2}{n_1^2}\frac{e'^2}{2a_0}, \qquad E_2 = -\frac{Z^2}{n_2^2}\frac{e'^2}{2a_0} \tag{9.47}$$

$$E^{(0)} = -Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)\frac{e'^2}{2a_0}, \qquad \begin{array}{l} n_1 = 1, 2, 3, \ldots \\ n_2 = 1, 2, 3, \ldots \end{array} \tag{9.48}$$

donde a_0 es el radio de Bohr. La Ecuación (9.48) da las energías de orden cero de los estados en los que los dos electrones están enlazados al núcleo. Tenemos también estados del continuo.

El nivel más bajo tiene $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$, y su función de onda de orden cero es [Ecuación (6.104)]

$$\psi_{1s^2}^{(0)} = \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0} = 1s(1)1s(2) \tag{9.49}$$

donde $1s(1)1s(2)$ representa el producto de las funciones hidrogenoides $1s$ para los electrones 1 y 2, y el subíndice indica que ambos electrones están en orbitales hidrogenoides $1s$. (Nótese que el procedimiento de asignar los electrones a los orbitales y de escribir la función de onda atómica como producto de funciones orbitales de un electrón es una *aproximación*.) La energía de este estado fundamental sin perturbar es

$$E_{1s^2}^{(0)} = -Z^2(2)\frac{e'^2}{2a_0} \tag{9.50}$$

La cantidad $-e'^2/2a_0$ es la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno (suponiendo que el núcleo es infinitamente pesado,) y es igual a -13.606 eV [Ecuaciones (6.105) a (6.108)]. Si

la masa del electrón en a_0 se sustituye por la masa reducida para ^{4}He, la cantidad $-e'^2/2a_0$ toma el valor -13.604 eV. Usaremos este número para corregir parcialmente el movimiento nuclear en el He. Para el helio, $Z = 2$, y la Ecuación (9.50) proporciona $-8(13.604 \text{ eV}) = -108.83$ eV:

$$E^{(0)}_{1s^2} = -108.83 \text{ eV} \tag{9.51}$$

¿Cómo se compara esta energía de orden cero con la energía exacta del estado fundamental del helio? La primera energía de ionización experimental del He es 24.59 eV. La segunda energía de ionización del He se puede calcular fácilmente de forma teórica, puesto que es la energía de ionización del ion hidrogenoide He$^+$, que es igual a $2^2(13.604 \text{ eV}) = 54.42$ eV. Si escogemos el cero de energía como la del átomo completamente ionizado [esta elección está implícita en la Ecuación (9.39)], entonces la energía del estado fundamental del átomo de helio es $-(24.59 + 54.42)$ eV $= -79.01$ eV. La energía de orden cero dada por la Ecuación (9.51) tiene, pues, un error del 38%. Era de esperar un error tan grande, ya que el término perturbativo e'^2/r_{12} no es pequeño.

El siguiente paso es calcular la corrección de primer orden de la energía. El estado fundamental sin perturbar no está degenerado, y tenemos

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}' | \psi^{(0)} \rangle$$

$$E^{(1)} = \frac{Z^6 e'^2}{\pi^2 a_0^6} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_{12}} r_1^2 \operatorname{sen}\theta_1$$
$$\times\, r_2^2 \operatorname{sen}\theta_2 dr_1 dr_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2 \tag{9.52}$$

El diferencial de volumen para este problema de dos electrones contiene las coordenadas de los dos electrones: $d\tau = d\tau_1 d\tau_2$. La evaluación de la integral puede omitirse si se desea, y seguir leyendo a partir de la Ecuación (9.55).

Para evaluar la integral de la Ecuación (9.52), usamos un desarrollo de $1/r_{12}$ en términos de los armónicos esféricos. Puede demostrarse que (*véase* Eyring, Walter y Kimball, pág. 369)

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \tag{9.53}$$

donde $r_<$ significa la más pequeña de las variables r_1, y r_2 y $r_>$ la mayor de estas variables. Sustituyendo la Ecuación (9.53) en la (9.52) y multiplicando y dividiendo por $Y_0^0(Y_0^0)^* = 1/4\pi$, obtenemos

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} r_1^2 r_2^2 \, dr_1 \, dr_2$$
$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_l^m(\theta_1, \phi_1)]^* Y_0^0(\theta_1, \phi_1) \operatorname{sen}\theta_1 \, d\theta_1 \, d\phi_1$$
$$\times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [Y_0^0(\theta_2, \phi_2)]^* Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \operatorname{sen}\theta_2 \, d\theta_2 \, d\phi_2$$

Usando aquí la condición de ortonormalidad de los armónicos esféricos [Ecuación (7.27)], nos queda

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} (\cdots) \, dr_1 \, dr_2 \, \delta_{l,0} \, \delta_{m,0} \, \delta_{l,0} \, \delta_{m,0}$$

Las deltas de Kronecker hacen que se anulen todos los términos salvo aquél para el que $m = 0 = l$, de forma que

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} e^{-2Zr_2/a_0} \frac{1}{r_>} r_1^2 r_2^2 \, dr_1 \, dr_2$$

Si integramos primero sobre r_1, entonces en el intervalo $0 \leq r_1 \leq r_2$, tenemos $r_> = r_2$, y en el intervalo $r_2 \leq r_1 \leq \infty$, tenemos $r_> = r_1$. Así,

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_2} \, dr_1 + \int_{r_2}^\infty e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} \, dr_1 \right) dr_2$$

$$E^{(1)} = \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2Zr_2/a_0} r_2 \left(\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} r_1^2 \, dr_1 \right) dr_2$$
$$+ \frac{16Z^6 e'^2}{a_0^6} \int_0^\infty e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 \left(\int_{r_2}^\infty e^{-2Zr_1/a_0} r_1 \, dr_1 \right) dr_2 \qquad (9.54)$$

Usando las integrales indefinidas (A.5) y (A.6) del Apéndice, podemos evaluar las integrales sobre r_1 para obtener integrales sobre r_2, y estas últimas se evalúan usando la Ecuación (A.7). El resultado es

$$E^{(1)} = \frac{5Z}{8} \left(\frac{e'^2}{a_0} \right) \qquad (9.55)$$

Recordando que $\frac{1}{2} e'^2 / a_0$ es igual a 13.604 eV cuando se usa la masa reducida del ^{4}He, y tomando $Z = 2$, obtenemos para la corrección de primer orden de la energía del estado fundamental del helio

$$E^{(1)} = \tfrac{10}{4}(13.604 \text{ eV}) = 34.01 \text{ eV}$$

Nuestra aproximación a la energía total es ahora

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -108.83 \text{ eV} + 34.01 \text{ eV} = -74.82 \text{ eV} \qquad (9.56)$$

que, comparada con el valor experimental -79.01 eV, tiene un error de un 5.3%.

Para calcular la corrección de primer orden de la función de onda y las correcciones de la energía de órdenes elevados, es necesario evaluar los elementos de matriz de $1/r_{12}$ entre el estado fundamental sin perturbar y todos los estados excitados (incluyendo los del continuo), y realizar a continuación las sumas e integrales correspondientes. No se han podido evaluar todavía directamente todas las contribuciones a $E^{(2)}$. Nótese que el efecto que produce $\psi^{(1)}$ es mezclar en la función de onda las contribuciones de otras configuraciones distintas de $1s^2$. Esto se llama *interacción de configuraciones.* La contribución más grande a la función de onda exacta del estado fundamental del helio es la que proviene de la configuración $1s^2$, que es la función de onda (de orden cero) sin perturbar.

La corrección $E^{(2)}$ para el estado fundamental del átomo de helio se ha calculado usando el método variacional-perturbativo, [Ecuación (9.38)]. Scherr y Knight utilizaron funciones de prueba con 100 términos para obtener aproximaciones muy precisas de las correcciones de la función de onda de hasta sexto orden, y con ellas aproximaciones de las correcciones de la energía de hasta orden 13 [C.W. Scherr y R.E. Knight, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 436 (1963)]. Para cálculos de correcciones de la energía de hasta orden 21, *véase* J. Midtal, *Phys. Rev.*, **138**, A1010 (1965)]. La corrección de segundo orden $E^{(2)}$ resulta ser igual a -4.29 eV, y la de tercer orden $E^{(3)}$ es igual a $+0.12$ eV. Hasta tercer orden pues, la energía del estado fundamental tiene el valor

$$E \approx -108.83 \text{ eV} + 34.01 \text{ eV} - 4.29 \text{ eV} + 0.12 \text{ eV} = -78.99 \text{ eV}$$

que está muy próximo al experimental -79.01 eV. Scherr y Knight obtuvieron una energía para el estado fundamental del átomo de helio de $-2.90372433(e'^2/a_0)$ incluyendo correcciones de

hasta orden 13, valor tan bueno como $-2.90372438(e'^2/a_0)$, obtenido usando cálculos puramente variacionales como los que se describen en la sección siguiente.

9.4 TRATAMIENTOS DE VARIACIONES DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL HELIO

En la sección anterior, hemos escrito el Hamiltoniano del átomo de helio de la forma $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, donde la función propia para el estado fundamental $\psi_g^{(0)}$ de $\hat{H}^0$ es la dada por la Ecuación (9.49). ¿Qué ocurre si usamos la función de onda del estado fundamental del tratamiento perturbativo $\psi_g^{(0)}$ como función variacional de prueba en la integral variacional? La integral variacional $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{H}\phi\rangle$ se convierte entonces en

$$\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle = \langle\psi_g^{(0)}|(\hat{H}^0 + \hat{H}')\psi_g^{(0)}\rangle = \langle\psi_g^{(0)}|\hat{H}^0\psi_g^{(0)} + \hat{H}'\psi_g^{(0)}\rangle$$
$$= \langle\psi_g^{(0)}|E_g^{(0)}\psi_g^{(0)}\rangle + \langle\psi_g^{(0)}|\hat{H}'\psi_g^{(0)}\rangle = E_g^{(0)} + E_g^{(1)} \tag{9.57}$$

puesto que $\hat{H}\psi_g^{(0)} = E_g^{(0)}$, $\langle\psi_g^{(0)}|\psi_g^{(0)}\rangle = 1$, y $E_g^{(1)} = \langle\psi_g^{(0)}|\hat{H}'|\psi_g^{(0)}\rangle$ [Ecuación (9.22)]. La utilización de $\psi_g^{(0)}$ como función variacional proporciona el mismo resultado para la energía que la teoría de perturbaciones de primer orden.

Consideremos ahora funciones variacionales para el estado fundamental del átomo de helio. Si usásemos $\psi_g^{(0)}$ [Ecuación (9.49)] como función de prueba, obtendríamos el resultado perturbativo de primer orden, -74.82 eV. Para mejorar este resultado, introducimos un parámetro variacional en la función (9.49). Probamos con la función normalizada

$$\phi = \frac{1}{\pi}\left(\frac{\zeta}{a_0}\right)^3 e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0} \tag{9.58}$$

que se obtiene a partir de la Ecuación (9.49) reemplazando el número atómico correcto Z por un parámetro variacional ζ (zeta). El parámetro ζ tiene una interpretación física sencilla. Puesto que un electrón tiende a apantallar a otro frente al núcleo, cada electrón está sometido a una carga nuclear efectiva algo menor que la carga nuclear total Z. Si un electrón estuviera totalmente apantallado por el otro, tendríamos una carga nuclear efectiva de valor $Z - 1$. Puesto que ambos electrones están en el mismo orbital, cada uno de ellos apantalla parcialmente al otro, por lo que es de esperar que ζ esté comprendida entre $Z - 1$ y Z.

Vamos a evaluar ahora la integral variacional. Para agilizar el cálculo, reescribimos el Hamiltoniano del helio dado por la Ecuación (9.39) como

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\zeta e'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{\zeta e'^2}{r_2}\right] + (\zeta - Z)\frac{e'^2}{r_1} + (\zeta - Z)\frac{e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}} \tag{9.59}$$

donde hemos sumado y restado términos dependientes de ζ. Los términos entre corchetes en la Ecuación (9.78) son la suma de dos Hamiltonianos hidrogenoides con carga nuclear ζ. Además, la función de prueba (9.58) es el producto de dos funciones $1s$ hidrogenoides de carga nuclear ζ. Por tanto, cuando los términos del Hamiltoniano mencionados anteriormente operen sobre ϕ, tendremos una ecuación de valores propios cuyo valor propio será la suma de dos energías hidrogenoides $1s$ de carga nuclear ζ:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\zeta e'^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{\zeta e'^2}{r_2}\right]\phi = -\zeta^2(2)\frac{e'^2}{2a_0}\phi \tag{9.60}$$

Usando las Ecuaciones (9.59) y (9.60), tenemos

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi \, d\tau = -\zeta^2 \frac{e'^2}{a_0} \int \varphi^* \varphi \, d\tau + (\zeta - Z) e'^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} \, d\tau$$
$$+ (\zeta - Z) e'^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} \, d\tau + e'^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} \, d\tau \tag{9.61}$$

Sea f_1 un orbital hidrogenoide 1s normalizado de carga nuclear ζ ocupado por el electrón 1, y sea f_2 el mismo orbital hidrogenoide ocupado por el electrón 2:

$$f_1 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_1 / a_0}, \qquad f_2 = \frac{1}{\pi^{1/2}} \left(\frac{\zeta}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\zeta r_2 / a_0} \tag{9.62}$$

Notando que $\varphi = f_1 f_2$ evaluamos las integrales que aparecen en la Ecuación (9.61):

$$\int \varphi^* \varphi \, d\tau = \int \int f_1^* f_2^* f_1 f_2 \, d\tau_1 d\tau_2 = \int f_1^* f_1 \, d\tau_1 \int f_2^* f_2 \, d\tau_2 = 1$$

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} \, d\tau = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} \, d\tau_1 \int f_2^* f_2 d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} \, d\tau_1$$

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_1} \, d\tau = \frac{1}{\pi} \frac{\zeta^3}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2\zeta r_1 / a_0} \frac{r_1^2}{r_1} \, dr_1 \int_0^\pi \operatorname{sen} \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 = \frac{\zeta}{a_0}$$

donde hemos usado la integral (A.7) del Apéndice. También se obtiene

$$\int \frac{\varphi^* \varphi}{r_2} \, d\tau = \int \frac{f_2^* f_2}{r_2} \, d\tau_2 = \int \frac{f_1^* f_1}{r_1} \, d\tau_1 = \frac{\zeta}{a_0}$$

ya que no importa que utilicemos los números 1 y 2 para las variables mudas de la integral definida. Finalmente, hemos de evaluar $e'^2 \int (\varphi^* \varphi / r_{12}) d\tau$. Esta integral es la misma que aparece en el tratamiento perturbativo, dada por la Ecuación (9.52), salvo que Z esta reemplazada por ζ. Por tanto, según la Ecuación (9.55), tenemos

$$e'^2 \int \frac{\varphi^* \varphi}{r_{12}} \, d\tau = \frac{5 \zeta e'^2}{8 a_0} \tag{9.63}$$

La integral variacional (9.61) viene dada, por tanto, por la expresión

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi \, d\tau = (\zeta^2 - 2Z\zeta + \tfrac{5}{8} \zeta) \frac{e'^2}{a_0} \tag{9.64}$$

Como comprobación, si tomamos $\zeta = Z$ en esta ecuación, obtenemos el resultado de la teoría de perturbaciones de primer orden; es decir, el dado por la suma de las Ecuaciones (9.50) y (9.55).

Variamos ahora ζ para minimizar la integral variacional:

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \int \varphi^* \hat{H} \varphi \, d\tau = (2\zeta - 2Z + \tfrac{5}{8}) \frac{e'^2}{a_0} = 0$$
$$\zeta = Z - \tfrac{5}{16} \tag{9.65}$$

Como anticipamos, la carga nuclear efectiva está comprendida entre Z y $Z - 1$. Usando las Ecuaciones (9.65) y (9.64) nos queda

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi \, d\tau = (-Z^2 + \tfrac{5}{8} Z - \tfrac{25}{256}) \frac{e'^2}{a_0} = -(Z - \tfrac{5}{16})^2 \frac{e'^2}{a_0} \tag{9.66}$$

Tomando $Z = 2$, obtenemos como aproximación a la energía del estado fundamental del helio $(-27/16)^2 e'^2/a_0 = -(729/256)2(13.604\,\text{eV}) = -77.48$ eV, comparada con el valor exacto de -79.01 eV. La utilización de ζ en lugar de Z reduce el error desde el 5.3% hasta el 1.9%. De acuerdo con el teorema de variaciones, la energía exacta del estado fundamental es menor que la integral variacional.

¿Cómo podemos mejorar nuestro resultado variacional? Podríamos tomar una función que tuviera la forma general de la Ecuación (9.58); es decir, un producto de dos funciones, una para cada electrón:

$$\phi = u(1)u(2) \tag{9.67}$$

y probar con una gran variedad de funciones u, en lugar de la exponenciales sencillas utilizadas en la Ecuación (9.68). En la Sección 11.1, se discutirá un procedimiento sistemático para encontrar la función u que da el valor más bajo de la integral variacional. Este procedimiento muestra que para la mejor elección posible de u en la Ecuación (9.67), la integral variacional da un valor de -77.86 eV, que todavía tiene un error del 1.4%. Podríamos preguntarnos por qué la función variacional (9.67) no da la energía exacta del estado fundamental, con independencia de la forma que escojamos para u. La respuesta es que cuando escribimos la función de prueba como el producto de dos funciones separadas, una para cada electrón, estamos haciendo una aproximación. Debido al término e'^2/r_{12} del Hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para el helio no es separable, y la función de onda exacta del estado fundamental no puede escribirse como el producto de funciones separadas para cada electrón. Para llegar a la energía exacta del estado fundamental, debemos ir más allá de la función de tipo producto dada por la Ecuación (9.67).

El modelo de Bohr dio las energías correctas para el átomo de hidrógeno, pero fracasó al aplicarlo al helio. Así pues, en los comienzos de la mecánica cuántica fue importante demostrar que la nueva teoría podía dar un tratamiento preciso del helio. El trabajo pionero sobre el estado fundamental del helio fue realizado por Hylleraas entre los años 1928 a 1930. Para permitir que el movimiento de un electrón afectase al del otro, Hylleraas utilizó funciones variacionales que contenían la distancia interelectrónica r_{12}. Una de las funciones que usó es

$$\phi = N[e^{-\zeta r_1/a_0} e^{-\zeta r_2/a_0}(1 + br_{12})] \tag{9.68}$$

donde N es la constante de normalización, y ζ y b son parámetros variacionales. Como

$$r_{12} = [(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2]^{1/2} \tag{9.69}$$

la función (9.68) es superior a la forma de producto (9.67). La minimización de la integral variacional con respecto a los parámetros, proporciona los valores $\zeta = 1.849$ y $b = 0.364/a_0$, y una energía para el estado fundamental de -78.7 eV, con un error de 0.3 eV. El término $1 + br_{12}$ hace que la función de onda sea mayor para valores grandes de r_{12}, como debe ocurrir, ya que la repulsión entre los electrones hace energéticamente más favorable que se mantengan alejados. Utilizando una función de prueba más complicada de seis términos que contiene r_{12}. Hylleraas obtuvo una energía solamente 0.01 eV superior a la energía exacta del estado fundamental.

El trabajo de Hylleras ha sido ampliado por otros autores. Usando una función variacional de 1078 términos, Pekeris obtuvo una energía para el estado fundamental de $-2.903724375(e'^2/a_0)$ [C.L. Pekeris, *Phys. Rev.*, **115**, 1216 (1959)]. Incluyendo correcciones relativistas y correcciones del movimiento nuclear, esto da para la energía de ionización E_i del átomo de helio el valor $E_i/hc = 198310.69\ \text{cm}^{-1}$, comparado con el experimental exacto de $198310.76 \pm 0.02\ \text{cm}^{-1}$. Frankowski y Pekeris mejoraron todavía más el resultado de Pekeris empleando una función variacional más precisa, con la que obtuvieron el valor $-2.9037437703(e'^2/a_0)$, que se piensa que tiene un error de solamente $10^{-11} e'^2/a_0$ con respecto a la energía no relativista correcta [K. Frankowski y C.L.

Pekeris, *Phys. Rev.*, **146**, 46 (1966)]. Drake y Yang utilizaron funciones variacionales lineales que contienen r_{12}, para calcular la energía del estado fundamental y las de muchos estados excitados de He, que son supuestamente precisos en una parte en 10^{14} o más [G.W.F. Drake y Z.C. Yang, *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 486 (1994); *Phys. Rev. A*, **46**, 2378 (1992)]. Estos autores calcularon también de un modo similar energías variacionales de Li para el estado fundamental, y los dos primeros estados excitados con una precisión de una parte en 10^9 o más [Z.C. Yan y G.W.F. Drake, *Phys. Rev. A*, **52**, 3711 (1995)]. Sumando las correcciones del movimiento nuclear y la relativista, Drake y Yang obtuvieron una buena concordancia entre las frecuencias de las transiciones espectroscópicas experimental y calculada de He y Li. Los cálculos variacionales con funciones que incluyen r_{ij} son mucho más difíciles para átomos polielectrónicos, debido al gran número de términos y a la dificultad de las integrales que hay que resolver.

9.5 TEORÍA DE PERTURBACIONES PARA NIVELES DE ENERGÍA DEGENERADOS

Consideremos ahora el tratamiento perturbativo de un nivel de energía cuyo grado de degeneración es d. Tenemos d funciones de onda linealmente independientes sin perturbar, correspondientes al nivel degenerado. Utilizaremos los índices $1, 2, \ldots, d$ para representar los estados del nivel degenerado, sin que ello signifique que éstos son necesariamente los estados más bajos. La ecuación de Schrödinger sin perturbar es

$$\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{9.70}$$

con

$$E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = \cdots = E_d^{(0)} \tag{9.71}$$

El problema perturbado es

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{9.72}$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \tag{9.73}$$

Conforme λ tiende a cero, los valores propios de la Ecuación (9.72) tienden a los valores propios de la (9.70). Tenemos, por tanto, que $\lim_{\lambda\to 0} E_n = E_n^{(0)}$. En la Figura 9.2, se ilustra este hecho para un sistema hipotético con seis estados y un nivel sin perturbar triplemente degenerado. Nótese que lo que hace la perturbación, es desdoblar las energías degeneradas. En algunos casos la perturbación puede no tener efecto sobre la degeneración, o puede romperla sólo de forma parcial.

Conforme $\lambda \to 0$, las funciones propias que satisfacen la Ecuación (9.72) se aproximan a las funciones propias que satisfacen la (9.70). ¿Significa esto que $\lim_{\lambda\to 0}\psi_n = \psi_n^{(0)}$? No necesariamente. Si $E_n^{(0)}$ no está degenerada, hay una sola función propia normalizada $\psi_n^{(0)}$ de $\hat{H}^0$ con el valor propio $E_n^{(0)}$, y podemos estar seguros de que $\lim_{\lambda\to 0}\psi_n = \psi_n^{(0)}$. Sin embargo, si $E_n^{(0)}$ es el valor propio del conjunto de los d niveles degenerados, entonces (Sección 3.6) cualquier combinación lineal

$$c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)} + \cdots + c_d\psi_d^{(0)} \tag{9.74}$$

es solución de la Ecuación (9.70) con el valor propio (9.71). El conjunto de funciones normalizadas linealmente independientes $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots, \psi_d^{(0)}$ que usamos como funciones propias correspondientes a los estados del nivel degenerado no es, pues, único. Utilizando la Ecuación (9.74) podemos construir un número infinito de conjuntos de d funciones propias normalizadas linealmente independientes para el nivel degenerado. Por lo que respecta al sistema sin perturbar, cualquiera de estos conjuntos es válido. Por ejemplo, para los tres estados $2p$ degenerados del átomo de hidrógeno,

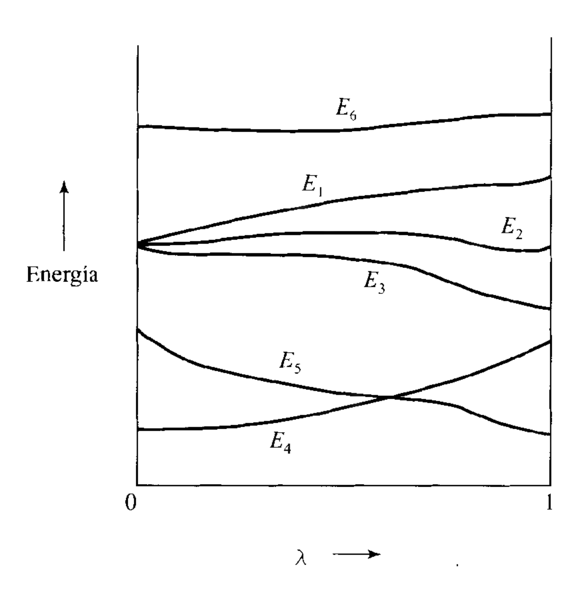


FIGURA 9.2 Efecto de la perturbación sobre los niveles de energía.

podemos usar las funciones $2p_1$, $2p_0$ y $2p_{-1}$, las funciones $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, o algún otro conjunto de tres funciones linealmente independientes construidas como combinaciones lineales de los miembros de uno de los conjuntos anteriores. Para las funciones propias perturbadas que corresponden al nivel no perturbado d veces degenerado, todo lo que podemos decir es que conforme λ se aproxima a cero, cada una de ellas se aproxima a una combinación lineal de funciones propias sin perturbar:

$$\lim_{\lambda\to 0} \psi_n = \sum_{i=1}^{d} c_i \psi_i^{(0)}, \qquad 1 \le n \le d \tag{9.75}$$

Nuestra primera tarea consiste, pues, en determinar las ***funciones de onda correctas de orden cero*** de la Ecuación (9.75) para la perturbación $\hat{H}'$. Llamando $\phi_n^{(0)}$ a estas funciones correctas de orden cero, tenemos

$$\phi_n^{(0)} = \lim_{\lambda\to 0} \psi_n = \sum_{i=1}^{d} c_i \psi_i^{(0)}, \qquad 1 \le n \le d \tag{9.76}$$

Cada función $\phi_n^{(0)}$ diferente tiene un conjunto de coeficientes diferente en la Ecuación (9.76). El conjunto de funciones correctas de orden cero depende de la perturbación $\hat{H}'$.

El tratamiento del nivel d veces degenerado es similar al no degenerado expuesto en al Sección 9.2, salvo que en lugar de $\psi_n^{(0)}$ usamos $\phi_n^{(0)}$. En lugar de las Ecuaciones (9.13) y (9.14), tenemos

$$\psi_n = \phi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots, \qquad n = 1, 2, \ldots, d \tag{9.77}$$

$$E_n = E_d^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots, \qquad n = 1, 2, \ldots, d \tag{9.78}$$

donde hemos usado la Ecuación (9.71). Sustituyendo estos desarrollos en $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$, nos queda

$$(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')(\phi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$
$$= (E_d^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots)(\phi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \cdots)$$

Igualando los coeficientes de λ^0 en esta ecuación, obtenemos $\hat{H}^0\phi_n^{(0)} - E_d^{(0)}\phi_n^{(0)}$. De acuerdo con el teorema de la Sección 3.6, cada combinación lineal $\phi_n^{(0)}$ $(n = 1, 2, \ldots, d)$ es una función propia de $\hat{H}^0$ con valor propio $E_d^{(0)}$, y la ecuación obtenida no aporta ninguna información nueva.

Igualando los coeficientes de los términos λ^1, obtenemos

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} + \hat{H}'\phi_n^{(0)} = E_d^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\phi_n^{(0)}$$

$$\hat{H}^0\psi_n^{(1)} - E_d^{(0)}\psi_n^{(1)} = E_n^{(1)}\phi_n^{(0)} - \hat{H}'\phi_n^{(0)}, \qquad n = 1, 2, \ldots, d \tag{9.79}$$

Multiplicamos ahora la Ecuación (9.79) por $\psi_m^{(0)*}$, donde m es uno de los estados correspondientes al nivel sin perturbar d veces degenerado bajo consideración; es decir, $1 \leq m \leq d$, e integramos sobre todo el espacio. Obtenemos así

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(1)}\rangle - E_d^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle - \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'\,\phi_n^{(0)}\rangle, \qquad 1 \leq m \leq d \tag{9.80}$$

Según la Ecuación (9.20), $\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0\,\psi_n^{(1)}\rangle = E_m^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$; y según la Ecuación (9.71), $E_m^{(0)} = E_d^{(0)}$ para $1 \leq m \leq d$; así que, $\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}^0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_d^{(0)}\langle\psi_m^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle$, y el lado izquierdo de la Ecuación (9.80) es igual a cero. La Ecuación (9.80) se transforma, pues, en

$$\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\phi_n^{(0)}\rangle - E_n^{(1)}\langle\psi_m^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle = 0, \qquad m = 1, 2, \ldots, d$$

Sustituyendo aquí la combinación lineal (9.76) para $\phi_n^{(0)}$, nos queda

$$\sum_{i=1}^{d} c_i\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle - E_n^{(1)}\sum_{i=1}^{d} c_i\langle\psi_m^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle = 0 \tag{9.81}$$

Las funciones de onda de orden cero $\psi_i^{(0)}$ $(i = 1, 2, \ldots, d)$ del nivel degenerado, pueden escogerse siempre de manera que sean ortonormales, y supondremos que así se ha hecho, de modo que se cumple

$$\langle\psi_m^{(0)}|\psi_i^{(0)}\rangle = \delta_{mi} \tag{9.82}$$

para valores de m e i que estén comprendidos entre 1 y d. La Ecuación (9.81) queda como sigue

$$\sum_{i=1}^{d}[\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle - E_n^{(1)}\delta_{mi}]c_i = 0, \qquad m = 1, 2, \ldots, d \tag{9.83}$$

Éste es un conjunto de d ecuaciones lineales homogéneas en las d incógnitas $c_1, c_2, \ldots, c_d$, que son los coeficientes de las funciones de onda correctas de orden cero $\phi_n^{(0)}$ de la Ecuación (9.76). Escribiendo las Ecuaciones (9.83) de forma desarrollada, tenemos

$$\begin{aligned}
(H'_{11} - E_n^{(1)})c_1 + H'_{12}\,c_2 + \cdots + H'_{1d}\,c_d &= 0\\
H'_{21}\,c_1 + (H'_{22} - E_n^{(1)})c_2 + \cdots + H'_{2d}\,c_d &= 0\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots&\\
H'_{d1}\,c_1 + H'_{d2}\,c_2 + \cdots + (H'_{dd} - E_n^{(1)})c_d &= 0
\end{aligned} \tag{9.84}$$

$$H'_{mi} \equiv \langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle$$

Para que este conjunto de ecuaciones lineales homogéneas tenga una solución no trivial, debe

anularse el determinante de los coeficientes (Sección 8.4):

$$\det\left(\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle - E_n^{(1)}\delta_{mi}\right) = 0 \qquad \textbf{(9.85)*}$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1d} \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & H'_{2d} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H'_{d1} & H'_{d2} & \cdots & H'_{dd} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (9.86)$$

La ***ecuación secular*** (9.86) es una ecuación algebráica de grado d en $E_n^{(1)}$. Tiene d raíces $E_1^{(1)}, E_2^{(1)}, \ldots, E_d^{(1)}$, que son las correcciones de primer orden de la energía del nivel sin perturbar d veces degenerado. Si las raíces son todas diferentes, entonces la corrección de primer orden desdobla el nivel sin perturbar d veces degenerado, en d niveles de energía perturbados diferentes (correctos hasta primer orden):

$$E_d^{(0)} + E_1^{(1)}, \quad E_d^{(0)} + E_2^{(1)}, \quad \ldots, \quad E_d^{(0)} + E_d^{(1)}$$

Si dos o más raíces de la ecuación secular son iguales, la degeneración no se rompe completamente en primer orden. En lo que queda de esta sección, supondremos que todas las raíces de la ecuación (9.84) son diferentes.

Una vez obtenidas las d correcciones de la energía de primer orden, volvemos al sistema de Ecuaciones (9.84) para determinar las incógnitas c_i que especifican las funciones de onda correctas de orden cero. La función de onda correcta de orden cero

$$\phi_n^{(0)} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)} + \cdots + c_d\psi_d^{(0)} \qquad (9.87)$$

correspondiente a la raíz $E_n^{(1)}$, se obtiene resolviendo el sistema (9.84) para $c_2, c_3, \ldots, c_d$ en términos de c_1, y determinando c_1 mediante normalización. La utilización de la Ecuación (9.82) en la identidad $\langle\phi_n^{(0)}|\phi_n^{(0)}\rangle = 1$ proporciona (Problema 9.15)

$$\sum_{k=1}^{d} |c_k|^2 = 1 \qquad (9.88)$$

Para cada raíz $E_n^{(1)}$ con $n = 1, 2, \ldots, d$, tenemos un conjunto diferente de coeficientes $c_1, c_2, \ldots, c_d$ que genera una función de onda correcta de orden cero diferente.

En la siguiente sección demostraremos que

$$E_n^{(1)} = \langle\phi_n^{(0)}|\hat{H}'|\phi_n^{(0)}\rangle, \qquad n = 1, 2, \ldots, d \qquad (9.89)$$

que es similar a la fórmula obtenida para el caso no degenerado (9.22), salvo que ahora se utilizan las funciones de onda correctas de orden cero.

Utilizando procedimientos similares a los del caso no degenerado, podemos determinar las correcciones de primer orden de las funciones de onda correctas de orden cero y las correcciones de segundo orden de la energía. (Para los resultados, *véase* Bates, Volumen I, páginas 197-198; Hameka, páginas 230-231.)

Como ejemplo, consideremos el efecto de una perturbación $\hat{H}'$ sobre el nivel de energía degenerado más bajo de una partícula en una caja cúbica. Tenemos tres estados correspondientes a este nivel: $\psi_{211}^{(0)}$, $\psi_{121}^{(0)}$ y $\psi_{112}^{(0)}$. Estas funciones sin perturbar son ortonormales, y la ecuación secular (9.86) es

$$\begin{vmatrix} \langle 211|\hat{H}'|211\rangle - E_n^{(1)} & \langle 211|\hat{H}'|121\rangle & \langle 211|\hat{H}'|112\rangle \\ \langle 121|\hat{H}'|211\rangle & \langle 121|\hat{H}'|121\rangle - E_n^{(1)} & \langle 121|\hat{H}'|112\rangle \\ \langle 112|\hat{H}'|211\rangle & \langle 112|\hat{H}'|121\rangle & \langle 112|\hat{H}'|112\rangle - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Resolviendo esta ecuación, encontramos las correcciones de primer orden de la energía:

$$E_1^{(1)}, \qquad E_2^{(1)}, \qquad E_3^{(1)} \tag{9.90}$$

El nivel sin perturbar triplemente degenerado se desdobla en tres niveles de energía (hasta primer orden): $(6h^2/8ma^2) + E_1^{(1)}$, $(6h^2/8ma^2) + E_2^{(1)}$, y $(6h^2/8ma^2) + E_3^{(1)}$. Usando cada una de las raíces (9.90), obtenemos un sistema de ecuaciones simultáneas diferente (9.84), y resolviendo cada uno de estos sistemas encontramos tres conjuntos de coeficientes que determinan las tres funciones de onda correctas de orden cero.

[Si el lector está familiarizado con el álgebra matricial, puede notar que la resolución de las Ecuaciones (9.86) y (9.84) implica la determinación de los valores propios y vectores propios de una matriz cuyos elementos son $\langle \psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle$.]

9.6 SIMPLIFICACIÓN DE LA ECUACIÓN SECULAR

La resolución de la ecuación secular (9.86) se simplifica si algunos de los elementos no diagonales del determinante secular valen cero. En el caso más favorable de que todos los elementos no diagonales sean nulos, tenemos

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H'_{22} - E_n^{(1)} & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & H'_{dd} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.91}$$

$$(H'_{11} - E_n^{(1)})(H'_{22} - E_n^{(1)}) \cdots (H'_{dd} - E_n^{(1)}) = 0$$

$$E_1^{(1)} = H'_{11}, \quad E_2^{(1)} = H'_{22}, \quad \ldots, \quad E_d^{(1)} = H'_{dd} \tag{9.92}$$

Queremos encontrar ahora las funciones de onda correctas de orden cero. Supondremos que las raíces (9.92) son todas diferentes. Para la raíz $E_n^{(1)} = H'_{11}$, el sistema de ecuaciones (9.84) es

$$\begin{gathered} 0 = 0 \\ (H'_{22} - H'_{11})c_2 = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ (H'_{dd} - H'_{11})c_d = 0 \end{gathered}$$

Como hemos supuesto que todas las raíces son distintas, las cantidades $H'_{22} - H'_{11}, \ldots, H'_{dd} - H'_{11}$ son todas diferentes de cero. Por tanto, $c_2 = 0 y c_3 = 0, \ldots, c_n = 0$. La condición de normalización (9.88) proporciona $c_1 = 1$. La función de onda correcta de orden cero correspondiente a la corrección de primer orden de la energía, H'_{11}, es entonces [Ecuación (9.76)] $\phi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)}$. Para la raíz H'_{22}, el mismo razonamiento proporciona $\phi_2^{(0)} = \psi_2^{(0)}$. Utilizando cada una de las raíces restantes, obtenemos de forma similar: $\phi_3^{(0)} = \psi_3^{(0)}, \ldots, \phi_d^{(0)} = \psi_d^{(0)}$.

Cuando el determinante secular tiene forma diagonal, las funciones de onda tomadas inicialmente $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots, \psi_d^{(0)}$, son las funciones de onda correctas de orden cero para la perturbación H'.

Lo inverso también es cierto. Si las funciones tomadas inicialmente son las funciones correctas de orden cero, entonces el determinante secular es diagonal. Efectivamente, de $\phi_1^{(0)} = \psi_1^{(0)}$ sabemos que los coeficientes del desarrollo $\phi_1^{(0)} = \sum_{i=1}^{d} c_i \psi_i^{(0)}$ son $c_1 = 1, c_2 = c_3 = \cdots = 0$, así que, para $n = 1$, el conjunto de ecuaciones simultaneas (9.84) queda como sigue

$$H'_{11} - E_1^{(1)} = 0, \quad H'_{21} = 0, \quad \ldots, \quad H'_{d1} = 0$$

Aplicando el mismo razonamiento a las funciones restantes $\phi_n^{(0)}$, concluimos que $H'_{mi} = 0$ para $i \neq m$. Por tanto, la utilización de las funciones correctas de orden cero hace que el determinante secular sea diagonal. Nótese también que las correcciones de primer orden de la energía pueden obtenerse promediando la perturbación sobre las funciones de onda correctas de orden cero:

$$E_n^{(1)} = H'_{nn} = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}' | \phi_n^{(0)} \rangle \tag{9.93}$$

resultado ya mencionado en la Ecuación (9.89).

A menudo, en lugar de un determinante secular diagonal, el determinante secular tiene forma diagonal por bloques. Por ejemplo, podríamos tener

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E_n^{(1)} & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{21} & H'_{22} - E_n^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{33} - E_n^{(1)} & H'_{34} \\ 0 & 0 & H'_{43} & H'_{44} - E_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.94}$$

El determinante secular de la Ecuación (9.94) tiene la misma forma que el determinante secular de la ecuación variacional lineal (8.66) con $S_{ij} = \delta_{ij}$. Siguiendo el mismo razonamiento utilizado para demostrar que dos de las funciones variacionales son combinaciones lineales de f_1 y f_2, y las otras dos son combinaciones lineales de f_3 y de f_4 [Ecuación (8.70)], se sigue que dos de las funciones de onda correctas de orden cero son combinaciones lineales de $\psi_1^{(0)}$ y de $\psi_2^{(0)}$, y las otras dos son combinaciones lineales de $\psi_3^{(0)}$ y de $\psi_4^{(0)}$:

$$\phi_1^{(0)} = c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}, \qquad \phi_2^{(0)} = c'_1\psi_1^{(0)} + c'_2\psi_2^{(0)}$$
$$\phi_3^{(0)} = c_3\psi_3^{(0)} + c_4\psi_4^{(0)}, \qquad \phi_4^{(0)} = c'_3\psi_3^{(0)} + c'_4\psi_4^{(0)}$$

donde hemos usado primas para distinguir coeficientes diferentes.

Cuando el determinante secular de la teoría de perturbaciones degenerada está en forma diagonal por bloques, la ecuación secular se divide en dos o más ecuaciones seculares más pequeñas, y el sistema de ecuaciones lineales simultáneas (9.84) para los coeficientes c_i se divide en dos o más sistemas de ecuaciones simultáneas más pequeños.

A la inversa, si tenemos, por ejemplo, un nivel sin perturbar cuatro veces degenerado, y sabemos que $\phi_1^{(0)}$ y $\phi_2^{(0)}$ son cada una de ellas combinaciones lineales de $\psi_1^{(0)}$ y $\psi_2^{(0)}$ solamente, mientras que $\phi_3^{(0)}$ y $\phi_4^{(0)}$ son combinaciones lineales de $\psi_3^{(0)}$ y $\psi_4^{(0)}$ solamente, entonces tratamos con dos determinantes seculares de segundo orden en lugar de con un único determinante secular de cuarto orden.

¿Cómo podemos escoger las funciones de onda de orden cero apropiadas por adelantado y simplificar así la ecuación secular? Supongamos que existe un operador $\hat{A}$ que conmuta tanto con $\hat{H}^0$ como con $\hat{H}'$. Podemos escoger entonces como funciones sin perturbar las funciones propias de $\hat{A}$. Puesto que $\hat{A}$ conmuta con $\hat{H}'$, esta elección hace que las integrales H'_{ij} se anulen si $\psi_i^{(0)}$ y $\psi_j^{(0)}$ pertenecen a diferentes valores propios de $\hat{A}$ [*véase* Ecuación (7.50)]. Así pues, si los valores propios de $\hat{A}$ para $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots, \psi_d^{(0)}$ son todos diferentes, el determinante secular será diagonal, y tendremos las funciones de onda correctas de orden cero. Si algunos de los valores propios de $\hat{A}$ son iguales, tenemos un determinante diagonal por bloques, en lugar de un determinante diagonal. En general, las funciones correctas de orden cero serán combinaciones lineales de aquellas funciones sin perturbar que tengan el mismo valor propio de $\hat{A}$. (Esto es lo que cabe esperar, ya que $\hat{A}$ conmuta con $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, de modo que las funciones perturbadas de $\hat{H}$ pueden escogerse de modo que sean funciones propias de $\hat{A}$.) En el Problema 9.17 se da un ejemplo de esto.

9.7 TRATAMIENTO PERTURBATIVO DE LOS PRIMEROS ESTADOS EXCITADOS DEL HELIO

En la Sección 9.3, aplicamos la teoría de perturbaciones al estado fundamental del átomo de helio. Tratamos ahora sus estados excitados más bajos. Las energías sin perturbar vienen dadas por la Ecuación (9.48). Los estados excitados sin perturbar más bajos tienen $n_1 = 1$, $n_2 = 2$, o $n_1 = 2$, $n_2 = 1$, y sustituyendo estos números cuánticos en la Ecuación (9.48) obtenemos

$$E^{(0)} = -\frac{5Z^2}{8}\left(\frac{e'^2}{a_0}\right) = -\frac{20}{8}2\left(\frac{e'^2}{2a_0}\right) = -5(13.606\text{ eV}) = -68.03\text{ eV} \tag{9.95}$$

Recordemos que el nivel con $n = 2$ de un átomo hidrogenoide está cuatro veces degenerado, teniendo el estado $2s$ y los tres estados $2p$ todos la misma energía. El primer nivel de energía excitado sin perturbar está, pues, ocho veces degenerado. Las ocho funciones de onda sin perturbar son [Ecuación (9.44)]

$$\begin{aligned}
\psi_1^{(0)} &= 1s(1)2s(2) & \psi_5^{(0)} &= 1s(1)2p_y(2)\\
\psi_2^{(0)} &= 2s(1)1s(2) & \psi_6^{(0)} &= 2p_y(1)1s(2)\\
\psi_3^{(0)} &= 1s(1)2p_x(2) & \psi_7^{(0)} &= 1s(1)2p_z(2)\\
\psi_4^{(0)} &= 2p_x(1)1s(2) & \psi_8^{(0)} &= 2p_z(1)1s(2)
\end{aligned} \tag{9.96}$$

donde $1s(1)2s(2)$ significa el producto de una función hidrogenoide $1s$ para el electrón uno por una función hidrogenoide $2s$ para el electrón dos. La forma explícita de $\psi_8^{(0)}$, por ejemplo, es (Tabla 6.2)

$$\psi_8^{(0)} = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{5/2} r_1 e^{-Zr_1/2a_0}\cos\theta_1 \cdot \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}$$

Optamos por utilizar los orbitales hidrogenoides $2p$ reales, en lugar de los complejos.

Puesto que el nivel sin perturbar es degenerado, hemos de resolver una ecuación secular. En la ecuación secular (9.86) se supone que las funciones $\psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \ldots, \psi_8^{(0)}$ son ortonormales. Esta condición se cumple. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}
\int \psi_1^{(0)*}\psi_1^{(0)}\,d\tau &= \int\int 1s(1)^*2s(2)^*1s(1)2s(2)\,d\tau_1\,d\tau_2\\
&= \int |1s(1)|^2\,d\tau_1 \int |2s(2)|^2\,d\tau_2 = 1\cdot 1 = 1\\
\int \psi_3^{(0)*}\psi_5^{(0)}\,d\tau &= \int |1s(1)|^2\,d\tau_1 \int 2p_x(2)^*2p_y(2)\,d\tau_2 = 1\cdot 0 = 0
\end{aligned}$$

donde hemos utilizado la condición de ortonormalidad de los orbitales hidrogenoides.

El determinante secular contiene $8^2 = 64$ elementos. El operador $\hat{H}'$ es hermítico, de modo que $H'_{ij} = (H'_{ji})^*$. Además, puesto que $\hat{H}'$ y $\psi_1^{(0)}, \ldots, \psi_8^{(0)}$ son todos reales, tenemos $(H'_{ji})^* = H'_{ji}$, de forma que $H'_{ij} = H'_{ji}$. El determinante secular es simétrico respecto a la diagonal principal. Esto reduce el trabajo de evaluación de las integrales casi a la mitad.

Usando consideraciones de paridad, podemos demostrar ahora que la mayoría de la integrales H'_{ij} valen cero. Consideremos primero H'_{13}:

$$H'_{13} = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2s(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2p_x(2)\,dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2$$

Una función hidrogenoide s depende sólo de $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, y es, por tanto, una función par. La función $2p_x(2)$ es una función impar de x_2 [Ecuación (6.119)]. r_{12} está dada por la Ecuación (9.69) y no cambia si invertimos sus seis coordenadas cartesianas:

$$r_{12} \to [(-x_1 + x_2)^2 + (-y_1 + y_2)^2 + (-z_1 + z_2)^2]^{1/2} = r_{12}$$

Así pues, la inversión de las seis coordenadas cartesianas cambia el signo del integrando de H'_{13} y, por tanto [Ecuación (7.60)], $H'_{13} = 0$. El mismo razonamiento da $H'_{14} = H'_{15} = H'_{16} = H'_{17} = H'_{18} = 0$, y $H'_{23} = H'_{24} = H'_{25} = H'_{26} = H'_{27} = H'_{28} = 0$. Consideremos ahora H'_{35}:

$$H'_{35} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_x(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2p_y(2)\,dx_1 \cdots dz_2$$

Supongamos que invertimos las coordenadas x: $x_1 \to -x_1$, y $x_2 \to -x_2$. Esta transformación deja inalterada a r_{12}, y no afecta a las funciones $1s(1)$ y $2p_y(2)$. Sin embargo, la función $2p_x(2)$ pasa a tener signo menos, de forma que el efecto neto será cambiar de signo el integrando de H'_{35}. Por tanto [Ecuación (7.62)], $H'_{35} = 0$ y, del mismo modo, $H'_{36} = H'_{37} = H'_{38} = 0$, y $H'_{45} = H'_{46} = H'_{47} = H'_{48} = 0$. Considerando la transformación $y_1 \to -y_1$, $y_2 \to -y_2$, vemos que $H'_{57} = H'_{58} = H'_{67} = H'_{68} = 0$. La ecuación secular queda finalmente como sigue:

$$\begin{vmatrix} b_{11} & H'_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ H'_{12} & b_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} & H'_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{34} & b_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & b_{55} & H'_{56} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{56} & b_{66} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b_{77} & H'_{78} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H'_{78} & b_{88} \end{vmatrix} = 0$$

$$b_{ii} \equiv H'_{ii} + E^{(1)}, \qquad i = 1, 2, \ldots, 8$$

El determinante secular es diagonal por bloques, y se factoriza en cuatro determinantes, cada uno de segundo orden. Concluimos, por tanto, que las funciones correctas de orden cero tienen la forma

$$\begin{aligned} \phi_1^{(0)} &= c_1\psi_1^{(0)} + c_2\psi_2^{(0)}, & \phi_2^{(0)} &= \bar{c}_1\psi_1^{(0)} + \bar{c}_2\psi_2^{(0)} \\ \phi_3^{(0)} &= c_3\psi_3^{(0)} + c_4\psi_4^{(0)}, & \phi_4^{(0)} &= \bar{c}_3\psi_3^{(0)} + \bar{c}_4\psi_4^{(0)} \\ \phi_5^{(0)} &= c_5\psi_5^{(0)} + c_6\psi_6^{(0)}, & \phi_6^{(0)} &= \bar{c}_5\psi_5^{(0)} + \bar{c}_6\psi_6^{(0)} \\ \phi_7^{(0)} &= c_7\psi_7^{(0)} + c_8\psi_8^{(0)}, & \phi_8^{(0)} &= \bar{c}_7\psi_7^{(0)} + \bar{c}_8\psi_8^{(0)} \end{aligned} \qquad (9.97)$$

donde los coeficientes sin barra corresponden a una de las raíces de cada determinante de segundo orden, y los coeficientes con barra corresponden a la segunda raíz.

El primer determinante es

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} \\ H'_{12} & H'_{22} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \qquad (9.98)$$

Tenemos

$$H'_{11} = \int_{\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2s(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2s(2)\, dx_1 \cdots dz_2$$

$$H'_{11} = \int\int [1s(1)]^2[2s(2)]^2 \frac{e'^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$H'_{22} = \int\int [1s(2)]^2[2s(1)]^2 \frac{e'^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2$$

Las variables de integración son variables mudas, y puede emplearse cualquier símbolo para ellas. Renombramos las variables de integración en H'_{22} intercambiando x_1 y x_2, y_1 e y_2, y z_1 y z_2. Esta transformación deja inalterada a r_{12} [Ecuación (9.69)], así que

$$H'_{22} = \int\int [1s(1)]^2[2s(2)]^2 \frac{e'^2}{r_{12}}\, d\tau_2\, d\tau_1 - H'_{11} \tag{9.99}$$

Mediante el mismo argumento se demuestra que $H'_{33} = H'_{44}$, $H'_{55} = H'_{66}$, y $H'_{77} = H'_{88}$.

Denotemos a H'_{11} mediante el símbolo J_{1s2s}:

$$H'_{11} = J_{1s2s} = \int\int [1s(1)]^2[2s(2)]^2 \frac{e'^2}{r_{12}}\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{9.100}$$

Éste es un ejemplo de una ***integral de Coulomb***, nombre que se debe al hecho de que J_{1s2s} es igual a la energía de repulsión electrostática entre un electrón con una función densidad de probabilidad $[1s]^2$, y un electrón con una función densidad de probabilidad $[2s]^2$. La integral H'_{12} se denota mediante K_{1s2s}:

$$H'_{12} = K_{1s2s} = \int\int 1s(1)2s(2)\frac{e'^2}{r_{12}}2s(1)1s(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 \tag{9.101}$$

Ésta es una ***integral de intercambio***: las funciones a la izquierda y a la derecha de e'^2/r_{12} difieren en el intercambio de los electrones uno y dos. Las definiciones generales de las integrales de Coulomb J_{ij} y de intercambio K_{ij} son

$$J_{ij} \equiv \langle f_i(1)f_j(2)|e'^2/r_{12}|f_i(1)f_j(2)\rangle, \qquad K_{ij} \equiv \langle f_i(1)f_j(2)|e'^2/r_{12}|f_j(1)f_i(2)\rangle \tag{9.102}$$

donde las integrales se extienden a todo el rango de variación de las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2, y donde f_i y f_j son orbitales espaciales.

Sustituyendo las Ecuaciones (9.99) a (9.101) en la (9.98),

$$\begin{vmatrix} J_{1s2s} - E^{(1)} & K_{1s2s} \\ K_{1s2s} & J_{1s2s} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.103}$$

$$(J_{1s2s} - E^{(1)})^2 = (K_{1s2s})^2$$

$$E_1^{(1)} = J_{1s2s} - K_{1s2s}, \qquad E_2^{(1)} = J_{1s2s} + K_{1s2s} \tag{9.104}$$

Vamos a determinar ahora los coeficientes de las funciones de onda correctas de orden cero correspondientes a estas dos raíces. Utilizando $E_1^{(1)}$ en la Ecuación (9.84), nos queda

$$K_{1s2s}c_1 + K_{1s2s}c_2 = 0$$
$$K_{1s2s}c_1 + K_{1s2s}c_2 \quad 0$$

de forma que $c_2 = -c_1$. Normalizando, obtenemos

$$\langle \phi_1^{(0)} | \phi_1^{(0)} \rangle = \langle c_1\psi_1^{(0)} - c_1\psi_2^{(0)} | c_1\psi_1^{(0)} - c_1\psi_2^{(0)} \rangle = |c_1|^2 + |c_1|^2 = 1$$

$$c_1 = 2^{\ 1/2}$$

donde se ha usado la ortonormalidad de las funciones $\psi_1^{(0)}$ y $\psi_2^{(0)}$. La función de onda de orden cero correspondiente a $E_1^{(1)}$ es entonces

$$\phi_1^{(0)} = 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \tag{9.105}$$

De un modo similar, obtenemos que la función correspondiente a $E_2^{(1)}$ es

$$\phi_2^{(0)} = 2^{-1/2}(\psi_1^{(0)} - \psi_2^{(0)}) = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)] \tag{9.106}$$

Tenemos otros tres determinantes de segundo orden con los que tratar:

$$\begin{vmatrix} H'_{33} - E^{(1)} & H'_{34} \\ H'_{34} & H'_{33} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.107}$$

$$\begin{vmatrix} H'_{55} - E^{(1)} & H'_{56} \\ H'_{56} & H'_{55} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.108}$$

$$\begin{vmatrix} H'_{77} - E^{(1)} & H'_{78} \\ H'_{78} & H'_{77} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \tag{9.109}$$

Consideremos H'_{33} y H'_{55}:

$$H'_{33} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{\infty}^{\infty} 1s(1)2p_x(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2p_x(2)\,dx_1 \cdots dz_2$$

$$H'_{55} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} 1s(1)2p_y(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2p_y(2)\,dx_1 \cdots dz_2$$

Estas dos integrales son iguales. La única diferencia entre ellas está en el cambio de $2p_x(2)$ por $2p_y(2)$, y estos dos orbitales difieren solamente en su orientación en el espacio. De manera más formal, si cambiamos las variables de integración mudas en H'_{33} de acuerdo con el esquema $x_2 \to y_2$, $y_2 \to x_2$, $x_1 \to y_1$, e $y_1 \to x_1$, entonces r_{12} queda inalterada, y H'_{33} se transforma en H'_{55}. Un razonamiento similar muestra que $H'_{77} = H'_{33}$. Introduciendo el símbolo J_{1s2p} para estas integrales de Coulomb, tenemos

$$H'_{33} - H'_{55} = H'_{77} = J_{1s2p} = \int\int 1s(1)2p_z(2)\frac{e'^2}{r_{12}}1s(1)2p_z(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

Las integrales de intercambio en las que intervienen los orbitales $2p$ son también iguales:

$$H'_{34} = H'_{56} = H'_{78} = K_{1s2p} = \int\int 1s(1)2p_z(2)\frac{e'^2}{r_{12}}2p_z(1)1s(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

Los tres determinantes de las Ecuaciones (9.107) a (9.109) son pues idénticos, y tienen la forma

$$\begin{vmatrix} J_{1s2p} - E^{(1)} & K_{1s2p} \\ K_{1s2p} & J_{1s2p} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Este determinante es similar al de la Ecuación (9.103), y por analogía con las Ecuaciones (9.194) a (9.106), obtenemos

$$E_3^{(1)} = E_5^{(1)} = E_7^{(1)} = J_{1s2p} - K_{1s2p} \tag{9.110}$$

$$E_4^{(1)} = E_6^{(1)} = E_8^{(1)} = J_{1s2p} + K_{1s2p} \tag{9.111}$$

$$\begin{aligned}
\phi_3^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_x(2) - 1s(2)2p_x(1)] \\
\phi_4^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_x(2) + 1s(2)2p_x(1)] \\
\phi_5^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_y(2) - 1s(2)2p_y(1)] \\
\phi_6^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_y(2) + 1s(2)2p_y(1)] \\
\phi_7^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_z(2) - 1s(2)2p_z(1)] \\
\phi_8^{(0)} &= 2^{-1/2}[1s(1)2p_z(2) + 1s(2)2p_z(1)]
\end{aligned} \tag{9.112}$$

La repulsión electrostática e'^2/r_{12} entre los electrones rompe parcialmente la degeneración. El hipotético nivel sin perturbar ocho veces degenerado se desdobla en dos niveles no degenerados asociados a la configuración $1s2s$, y en dos niveles triplemente degenerados asociados a la configuración $1s2p$. Podriá pensarse que las correcciones de la energía de órdenes más elevados desdoblarían todavía más la degeneración. Se requiere, en realidad, la aplicación de un campo magnético externo para romper completamente la degeneración. Puesto que la perturbación e'^2/r_{12} no lo hace, cualesquiera combinaciones lineales normalizadas de $\phi_3^{(0)}$, $\phi_5^{(0)}$ y $\phi_7^{(0)}$, y de $\phi_4^{(0)}$, $\phi_6^{(0)}$ y $\phi_8^{(0)}$ pueden servir como funciones de onda correctas de orden cero.

Para evaluar las integrales de intercambio y de Colulomb de $E^{(1)}$ que aparecen en las Ecuaciones (9.104) y (9.110), usamos el desarrollo de $1/r_{12}$ dado en la Ecuación (9.53). Los resultados son (Problema 9.19)

$$\begin{aligned}
J_{1s2s} &= \frac{17}{81}\frac{Ze'^2}{a_0} = 11.42\text{ eV}, \qquad J_{1s2p} = \frac{59}{243}\frac{Ze'^2}{a_0} = 13.21\text{ eV} \\
K_{1s2s} &= \frac{16}{729}\frac{Ze'^2}{a_0} = 1.19\text{ eV}, \qquad K_{1s2p} = \frac{112}{6561}\frac{Ze'^2}{a_0} = 0.93\text{ eV}
\end{aligned} \tag{9.113}$$

donde hemos usado $Z = 2$ y $e'^2/2a_0 = 13.606$ eV. Recordando que $E^{(0)} = -68.03$ eV [Ecuación (9.95)], obtenemos (Figura 9.3)

$$\begin{aligned}
E^{(0)} + E_1^{(1)} &= E^{(0)} + J_{1s2s} - K_{1s2s} = -57.8 \text{ eV} \\
E^{(0)} + E_2^{(1)} &= E^{(0)} + J_{1s2s} + K_{1s2s} = -55.4 \text{ eV} \\
E^{(0)} + E_3^{(1)} &= E^{(0)} + J_{1s2p} - K_{1s2p} = -55.7_5 \text{ eV} \\
E^{(0)} + E_4^{(1)} &= E^{(0)} + J_{1s2p} + K_{1s2p} = -53.9 \text{ eV}
\end{aligned}$$

Las correcciones de primer orden parecen indicar que el más bajo de los dos niveles de la configuración $1s2p$ se encuentra por debajo del más alto de los dos niveles de la configuración $1s2s$. El estudio del espectro del helio revela que esto no es así. El error se debe a que no se han tenido en cuenta las correcciones perturbativas de órdenes más elevados de la energía.

Usando el método perturbativo-variacional (Sección 9.2), Knight y Scherr calcularon las correcciones de segundo y tercer orden $E^{(2)}$ y $E^{(3)}$ para estos cuatro niveles excitados. [R.E. Knight y C.W. Scherr, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 431 (1963); para las correcciones de la energía de hasta orden 17, *véase* F.C. Sanders y C.W. Scherr, *Phys. Rev.*, **181**, 84 (1969).] En la Figura 9.4, se muestran sus resultados (que difieren en menos de 0.1 eV de las energías experimentales). La Figura 9.4 pone de manifiesto que la Figura 9.3 es bastante errónea. Puesto que la perturbación e'^2/r_{12} no es

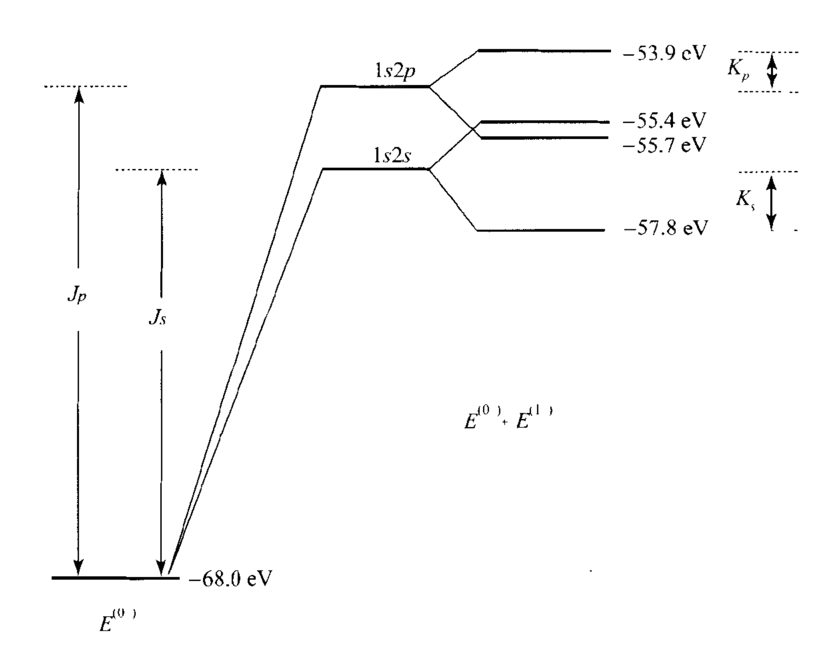


FIGURA 9.3 Primeros estados excitados del átomo de helio.

realmente pequeña, no cabe esperar que el tratamiento peturbativo que incluya solo la corrección de primer orden $E^{(1)}$ dé resultados precisos.

La corrección de primer orden de la función de onda, $\psi^{(1)}$, incluirá contribuciones de otras configuraciones (interacción de configuraciones). Cuando decimos que un nivel pertenece a la configuración $1s2s$, estamos indicando que ésta es la configuración que tiene mayor contribución a la función de onda exacta.

Hemos comenzado con las ocho funciones de orden cero degeneradas (9.96). Estas funciones presentan tres tipos de degeneración. Existe una degeneración entre las funciones hidrogenoides con el mismo valor de n pero diferente valor de l; las funciones $2s$ y $2p$ tienen la misma energía. Existe una degeneración entre funciones hidrogenoides con el mismo valor de n y l, pero distinto valor de m; las funciones $2p_1$, $2p_0$ y $2p_{-1}$ tienen la misma energía. (Por conveniencia, hemos usado las funciones reales $2p_{x,y,z}$, pero podríamos haber tomado las funciones $2p_{1,0,-1}$.) Finalmente, existe una degeneración entre las funciones que difieren solamente en el intercambio de los dos electrones

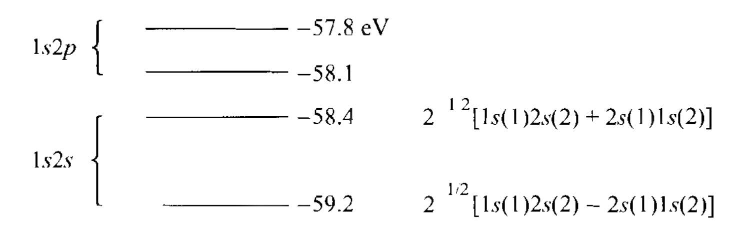


FIGURA 9.4 $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)}$ para los primeros estados excitados del helio. También se muestran las funciones de orden cero correctas para los niveles $1s2s$.

entre orbitales; las funciones $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ y $\psi_2^{(0)} = 1s(2)2s(1)$ tienen la misma energía. Este último tipo de degeneración se denomina *degeneración de intercambio*. Cuando se introdujo la repulsión interelectrónica e'^2/r_{12} como una perturbación, se rompieron las degeneraciones de intercambio y la asociada al número cuántico l. La degeneración asociada al número cuántico m, sin embargo, permaneció; cada nivel del helio $1s2p$ está triplemente degenerado, y podíamos haber utilizado también los orbitales $2p_1$, $2p_0$ y $2p_{-1}$, en lugar de los orbitales reales, para construir las funciones de onda correctas de orden cero. Consideremos las razones por las que se rompen las degeneraciones de intercambio y la debida al número cuántico l.

La repulsión interelectrónica en el helio hace que la energía del orbital $2s$ sea menor que la energía del orbital $2p$. Las Figuras 6.9 y 6.8 muestran que un electrón $2s$ tiene una probabilidad mayor que un electrón $2p$ de estar más cerca del núcleo de lo que lo están los electrones $1s$. Un electrón $2s$ no estará tan efectivamente apantallado con respecto al núcleo por los electrones $1s$, y tendrá, por tanto, una energía menor que la de un electrón $2p$. [De acuerdo con la Ecuación (6.94), cuanto mayor sea la carga nuclear, menor será la energía.] Matemáticamente, la diferencia entre las energías $1s2s$ y $1s2p$ se debe a que la integral de Coulomb J_{1s2s} es más pequeña que J_{1s2p}. Estas integrales de Coulomb representan la repulsión electrostática entre las distribuciones de carga aproximadas. Cuando un electrón $2s$ penetra en la distribución de carga de un electrón $1s$, es repelido solamente por la parte de la distribución de carga de este último en la que aquél no ha penetrado. De aquí que la repulsión electrostática $1s - 2s$ sea menor que la repulsión $1s - 2p$, y que los niveles $1s2s$ caigan por debajo de los niveles $1s2p$. La repulsión interelectrónica en átomos polielectrónicos rompe la degeneración en l, y las energías orbitales para el mismo valor de n aumentan al hacerlo l.

Consideremos ahora la ruptura de la degeneración de intercambio. Las funciones (9.96) con las que iniciamos el tratamiento perturbativo, tienen cada electrón asignado a un orbital definido. Por ejemplo, la función $\psi_1^{(0)} = 1s(1)2s(2)$ tiene el electrón 1 en el orbital $1s$, y el electrón 2 en el orbital $2s$; para $\psi_2^{(0)}$ ocurre lo contrario. El determinante secular no es diagonal, de modo que las funciones de partida no son las funciones de onda correctas de orden cero. Las funciones de onda correctas de orden cero no asignan cada electrón a un orbital definido. Efectivamente, las dos primeras funciones correctas de orden cero son

$$\phi_1^{(0)} = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)], \qquad \phi_2^{(0)} = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)]$$

No podemos decir en qué orbital se encuentra el electrón 1, si en el $\phi_1^{(0)}$ o en el $\phi_2^{(0)}$. Esta propiedad de las funciones de onda de sistemas que contienen más de un electrón es el resultado de la indistinguibilidad de las partículas idénticas en mecánica cuántica, y la estudiaremos con más detalle en el Capítulo 10. Puesto que las funciones $\phi_1^{(0)}$ y $\phi_2^{(0)}$ tienen energías diferentes, la degeneración de intercambio se rompe cuando empleamos las funciones de onda correctas de orden cero.

9.8 COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS DE VARIACIONES Y PERTURBACIONES

El método de perturbaciones es aplicable a todos los estados enlazantes de un sistema. Aunque el teorema variacional enunciado en la Sección 8.1 se limita al estado más bajo de una simetría dada, podemos utilizar el método de variaciones lineal para tratar estados excitados enlazantes.

Los cálculos perturbativos son con frecuencia difíciles de hacer, porque hay que evaluar las sumas infinitas sobre estados discretos y las integrales sobre estados del continuo que aparecen en las correcciones de la energía de segundo orden y superiores.

En el método de perturbaciones, se puede calcular la energía mucho más precisamente (hasta orden $2k+1$) que la función de onda (hasta orden k). Lo mismo ocurre en el método de variaciones.

con el que se puede obtener un valor aceptable de la energía con una función de onda imprecisa. Si se calculan propiedades diferentes de la energía, los resultados no son ya, generalmente, tan fiables.

Pese a que la mayoría de los cálculos de funciones de onda moleculares se han hecho usando el método de variaciones, se ha reavivado el interés en la aplicación del método de perturbaciones a dichos problemas, como se verá en la Sección 15.18.

9.9 TEORÍA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO

En espectroscopía partimos de un sistema en un estado estacionario que se expone a la radiación electromagnética (luz), y observamos si el sistema ha sufrido una transición a otro estado estacionario. La interacción con la radiación da lugar a un término de energía potencial dependiente del tiempo en el Hamiltoniano, de modo que hemos de describir el sistema usando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. El método más conveniente para resolver esta ecuación es la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.

Supongamos que el sistema (átomo o molécula) tiene un Hamiltoniano independiente del tiempo $\hat{H}^0$ en ausencia de radiación (o de cualquier otra pertrubación dependiente del tiempo), y que $\hat{H}'(t)$ es la perturbación dependiente del tiempo. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para el problema sin perturbar es

$$\hat{H}^0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0 \tag{9.114}$$

donde $E_k^{(0)}$ y $\psi_k^{(0)}$ son las funciones de onda y energías estacionarias. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.96) en presencia de la radiación es

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} = (\hat{H}^0 + \hat{H}')\Psi \tag{9.115}$$

donde la función de estado Ψ depende de las coordenadas espaciales y de espín (simbolizadas por q) y del tiempo: $\Psi = \Psi(q,t)$. (*Véase* Capítulo 19 para una discusión de las coordenadas de espín.)

Supongamos que todavia no se ha aplicado la perturbación $\hat{H}'(t)$. La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo sin perturbar es

$$-(\hbar/i)\partial\Psi^0/\partial t = \hat{H}^0\Psi^0 \tag{9.116}$$

Las posibles funciones de onda estacionarias del sistema vienen dadas, según la Ecuación (7.98), por $\Psi_k^0 = \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0$, donde las funciones ψ_k^0 son las funciones propias de $\hat{H}^0$ [Ecuación (9.114)]. Cada función Ψ_k^0 es una solución de la Ecuación (9.116). Además, la combinación lineal

$$\Psi^0 = \sum_k c_k\Psi_k^0 = \sum_k c_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0 \tag{9.117}$$

en la que los coeficientes c_k son constantes arbitrarias independientes del tiempo, es una solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (9.116), como se demostró en la discusión que condujo a la Ecuación (7.99). Las funciones Ψ_k^0 forman un conjunto completo (puesto que son funciones propias del operador hermítico $\hat{H}^0$), de modo que cualquier solución de (9.116) puede expresarse de la forma (9.117). Por tanto, la función (9.117) es la solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (9.116), donde $\hat{H}^0$ es independiente del tiempo.

Supongamos ahora que se aplica la perturbación $\hat{H}'(t)$. La función (9.117) deja entonces de ser una solución general de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, como las funciones sin perturbar Ψ_k^0 forman un conjunto completo, la función de estado correcta Ψ puede desarrollarse en cualquier instante del tiempo como una combinación lineal de las funciones Ψ_k^0,

de acuerdo con $\Psi = \sum_k b_k \Psi_k^0$. Puesto que $\hat{H}$ depende del tiempo, Ψ cambiará con el tiempo, y, consecuentemente, los coeficientes del desarrollo b_k cambiaran también con el tiempo. Por tanto

$$\Psi = \sum_k b_k(t) \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0 \tag{9.118}$$

En el límite $\hat{H}'(t) \to 0$, el desarrollo (9.118) se reduce al (9.117).

Sustituyendo la Ecuación (9.118) en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (9.115), y usando la Ecuación (9.114), obtenemos

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_k \frac{db_k}{dt}\exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0 + \sum_k E_k^0 b_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0$$
$$= \sum_k b_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)E_k^0\psi_k^0 + \sum_k b_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\hat{H}'\psi_k^0$$
$$-\frac{\hbar}{i}\sum_k \frac{db_k}{dt}\exp(-iE_k^0 t/\hbar)\psi_k^0 = \sum_k b_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\hat{H}'\psi_k^0$$

Multiplicamos ahora por ψ_m^{0*} e integramos sobre todas las coordenadas espaciales y de espín. Usando la ecuación de ortonormalidad $\langle\psi_m^0|\psi_k^0\rangle = \delta_{mk}$, nos queda

$$-\frac{\hbar}{i}\sum_k \frac{db_k}{dt}\exp(-iE_k^0 t/\hbar)\delta_{mk} = \sum_k b_k \exp(-iE_k^0 t/\hbar)\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_k^0\rangle$$

Debido al factor δ_{mk}, todos los términos de la suma de la izquierda valen cero salvo uno, de modo que el término de la izquierda se reduce a $-(\hbar/i)(db_m/dt)\exp(-iE_m^0 t/\hbar)$. Obtenemos

$$\frac{db_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k b_k \exp[i(E_m^0 - E_k^0)t/\hbar]\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_k^0\rangle \tag{9.119}$$

Supongamos que la perturbación $\hat{H}'(t)$ se ha aplicado al tiempo $t = 0$, y que antes de aplicarla el sistema estaba en el estado estacionario n con energía $E_n^{(0)}$. La función de estado al tiempo $t = 0$ es, por tanto, $\Psi = \exp(-iE_n^0 t/\hbar)\psi_n^0$ [Ecuación (7.98)], y los valores de los coeficientes del desarrollo (9.118) en $t = 0$ son $b_n(0) = 1$ y $b_k(0) = 0$ para $k \neq n$:

$$b_k(0) = \delta_{kn} \tag{9.120}$$

Asumiremos que la perturbación $\hat{H}'$ es pequeña, y que actúa solamente durante un periodo de tiempo corto. Así, cabe esperar que los coeficientes del desarrollo b_k cambien muy poco respecto a sus valores iniciales. En primera aproximación, podemos reemplazar, pues, los coeficientes del desarrollo en el lado derecho de la Ecuación (9.119) por sus valores iniciales (9.120), lo que da

$$\frac{db_m}{dt} \approx -\frac{i}{\hbar}\exp[i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar]\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_n^0\rangle$$

Supongamos que la perturbación $\hat{H}'$ actúa desde $t = 0$ hasta $t = t'$. Integrando entre estos dos instantes de tiempo, y usando la Ecuación (9.120), obtenemos

$$b_m(t') \approx \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar}\int_0^{t'} \exp[i(E_m^0 - E_n^0)t/\hbar]\langle\psi_m^0|\hat{H}'|\psi_n^0\rangle dt \tag{9.121}$$

La utilización del resultado aproximado (9.121) para los coeficientes del desarrollo en (9.118), conduce a la aproximación deseada para la función de estado al tiempo t' cuando la perturbación dependiente del tiempo $\hat{H}'$ se aplica, en el instante de tiempo $t = 0$, a un sistema en un estado

estacionario n. [Como en la teoría de perturbaciones independiente del tiempo, también aquí se pueden obtener aproximaciones para órdenes más elevados (*véase* Fong, págs. 234-244).]

Para tiempos posteriores a t', la perturbación ha dejado de actuar, y $\hat{H}' = 0$. La Ecuación (9.119) proporciona $db_m/dt = 0$ para $t > t'$, de modo que $b_m = b_m(t')$ para $t \geq t'$. Por tanto, para tiempos posteriores a la exposición de la perturbación, la función de estado Ψ es [Ecuación (9.118)]

$$\Psi = \sum_k b_m(t') \exp(-iE_m^0 t/\hbar)\psi_m^0 \qquad \text{para } t \geq t' \tag{9.122}$$

donde los coeficientes $b_m(t')$ vienen dados por la Ecuación (9.121). En la Ecuación (9.122), Ψ es una superposición de las funciones propias ψ_m^0 del operador Hamiltoniano $\hat{H}^0$, en la que los coeficientes del desarrollo son $b_m \exp(-iE_m^0 t/\hbar)$. [Compare las Ecuaciones (9.122) y (7.65).] Como hemos visto en la Sección 7.6, una medida de la energía del sistema en un instante de tiempo posterior a t' da uno de los valores propios E_m^0 del operador Hamiltoniano $\hat{H}^0$, y la probabilidad de obtener el valor E_m^0 es igual al cuadrado del valor absoluto del coeficiente del desarrollo que multiplica a ψ_m^0: es decir, es igual a $|b_m(t')\exp(-iE_m^0 t/\hbar)|^2 = |b_m(t')|^2$.

La perturbación dependiente del tiempo cambia la función de estado desde $\exp(-iE_n^0 t/\hbar)\psi_n^0$ hasta la superposición (9.122). La medida de la energía cambia entonces Ψ a una de las funciones propias $\exp(-iE_m^0 t/\hbar)\psi_m^0$ (reducción de la función de onda; Sección 7.9). El resultado neto es una transición desde el estado estacionario n al estado estacionario m, cuya probabilidad de transición es $|b_m(t')|^2$.

9.10 INTERACCIÓN DE LA RADIACIÓN CON LA MATERIA

Consideremos ahora la interacción de un átomo o molécula con la radiación electromagnética. Un tratamiento mecanocuántico adecuado requiere una descripción cuántica tanto del átomo como de la radiación, pero simplificaremos el desarrollo usando la descripción clásica de la luz como una onda electromagnética de campos eléctricos y magnéticos oscilantes.

Una investigación detallada, que omitimos (*véase* Levine, *Molecular Spectroscopy*, Sección 3.2), demuestra que la interacción entre el campo magnético de la radiación y las cargas atómicas es habitualmente mucho más débil que la interacción entre el campo eléctrico de la radiación y las cargas, así que consideraremos solamente esta última interacción. (En espectroscopía RMN, la interacción importante es la que se produce entre los momentos dipolares magnéticos de los núcleos y el campo magnético de la radiación. No consideraremos este caso.)

Supongamos que el campo eléctrico $\mathcal{E}$ de la onda electromagnética apunta solo en la dirección x (radiación polarizada plana). El campo eléctrico se define como la fuerza por unidad de carga, de modo que la fuerza que actúa sobre la carga Q_i es $F = Q_i\mathcal{E}_x = -dV/dx$, donde hemos usado la Ecuación (4.26). Integrando, obtenemos para la energía potencial de interacción entre el campo eléctrico de la radiación y la carga la expresión $V = -Q_i\mathcal{E}_x x$, donde hemos tomado la constante de integración arbitraria igual a cero. Para un sistema con varias cargas, $V = -\sum_i Q_i x_i \mathcal{E}_x$, y ésta es, pues, la perturbación dependiente del tiempo $\hat{H}'(t)$. La dependencia espacial y temporal del campo eléctrico de una onda electromagnética que viaja en la dirección z, con longitud de onda λ y frecuencia ν, viene dada por (*Halliday y Resnick*, Sección 41-8) $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_0 \operatorname{sen}(2\pi\nu t - 2\pi z/\lambda)$, donde $\mathcal{E}_0$ es el valor máximo de $\mathcal{E}_x$ (la amplitud). Por tanto,

$$\hat{H}'(t) = -\mathcal{E}_0 \sum_k Q_i x_i \operatorname{sen}(2\pi\nu t - 2\pi z_i/\lambda)$$

donde la suma se extiende a todos los electrones y núcleos del átomo o la molécula.

Definiendo ω y ω_{mn} como

$$\omega \equiv 2\pi\nu, \qquad \omega_{mn} \equiv (E_m^0 - E_n^0)/\hbar \tag{9.123}$$

y sustituyendo $\hat{H}'(t)$ en la Ecuación (9.121), obtenemos para los coeficientes del desarrollo (9.118) de la función de estado Ψ la expresión

$$b_m \approx \delta_{mn} + \frac{i\mathcal{E}_0}{\hbar}\int_0^{t'} \exp(i\omega_{mn}t)\,\langle\psi_m^0|\sum_i Q_i x_i \operatorname{sen}(\omega t - 2\pi z_i/\lambda)|\psi_n^0\rangle\, dt$$

La integral $\langle\psi_m^0|\sum_i \cdots|\psi_n^0\rangle$ en esta ecuación se extiende a todo el espacio, pero las contribuciones más significativas provienen solamente de la regiones en las que ψ_m^0 y ψ_n^0 tienen una magnitud apreciable. En las regiones bien alejadas del átomo o la molécula, ψ_m^0 y ψ_n^0 toman valores muy pequeños, y dichas regiones pueden, por tanto, ignorarse. Situemos el origen del sistema de coordenadas en el átomo o la molécula. Puesto que las regiones alejadas del átomo pueden ignorarse, podemos considerar que las coordenadas z_i tienen valores máximos del orden de varios angstroms. La longitud de onda λ de la luz ultravioleta es del orden de 10^3 Å; para la radiación visible, infrarroja, de microondas y de radiofrecuencias, λ es incluso mayor. Por tanto, $2\pi z_i/\lambda$ es muy pequeño, y puede despreciarse, lo que deja sólo el término $\sum_i Q_i x_i \operatorname{sen}\omega t$ en la integral.

Utilizando la identidad $\operatorname{sen}\omega t = (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})/2i$ (Problema 1.26), obtenemos

$$b_m(t') \approx \delta_{mn} + \frac{\mathcal{E}_0}{2\hbar}\langle\psi_m^0|\sum_i Q_i x_i|\psi_n^0\rangle \int_0^{t'} [e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} - e^{i(\omega_{mn}-\omega)t}]\, dt$$

y usando $\int_0^{t'} e^{at}dt = a^{-1}(e^{at'} - 1)$, nos queda

$$b_m(t') \approx \delta_{mn} + \frac{\mathcal{E}_0}{2\hbar i}\langle\psi_m^0|\sum_i Q_i x_i|\psi_n^0\rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t'} - 1}{\omega_{mn}+\omega} - \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t'} - 1}{\omega_{mn}-\omega}\right] \tag{9.124}$$

Para $m \neq n$, los términos δ_{mn} son iguales a cero.

Como hemos señalado al final de la Sección 9.9, $|b_m(t')|^2$ da la probabilidad de transición desde el estado n al estado m. Hay dos casos en los que esta probabilidad alcanza un valor significativo. Si $\omega_{mn} = \omega$, el denominador de la segunda fracción entre corchetes vale cero, y el valor absoluto de la fracción es grande (pero no infinito; *véase* Problema 9.22). Si $\omega_{mn} = -\omega$, la primera fracción es la que tiene un cero en el denominador y, por tanto, su valor absoluto es grande.

Para $\omega_{mn} = \omega$, la Ecuación (9.123) da $E_m^0 - E_n^0 = h\nu$. La exposición de un átomo a la radiación de frecuencia ν ha inducido una transición desde el estado estacionario n al estado estacionario m, donde (puesto que ν es positiva) $E_m^0 > E_n^0$. Podemos suponer que la energía necesaria para que ocurra esta transición proviene de la absorción por el sistema de un fotón de energía $h\nu$. Esta suposición se confirma mediante un tratamiento mecanocuántico completo (llamado *teoría cuántica de campos*), en el que la radiación se trata cuánticamente en lugar de clásicamente. Tenemos entonces ***absorción*** de radiación, con el consiguiente aumento de la energía del sistema.

Para $\omega_{mn} = -\omega$ tenemos $E_n^0 - E_m^0 = h\nu$. La exposición a la radiación de frecuencia ν induce una transición desde el estado estacionario n al estado estacionario m, donde (puesto que ν es positivo) $E_n^0 > E_m^0$. El sistema ha pasado a un nivel de energía más bajo. El tratamiento basado en la teoría cuántica de campos demuestra, además, que se ha emitido un fotón de energía $h\nu$ en este proceso. Tenemos entonces ***emisión estimulada*** de radiación. Este tipo de emisión tiene lugar en los láseres.

Un defecto de nuestro tratamiento es que no predice la ***emisión espontánea***; es decir, la emisión de un fotón por un sistema no expuesto a la radiación, con la correspondiente caída del sistema a un nivel de energía inferior. La teoría cuántica de campos sí que predice la emisión espontánea.

Nótese que, de acuerdo con la Ecuación (9.124), la probabilidad de absorción es proporcional a $|\langle\psi_m^0|\sum_i Q_i x_i|\psi_n^0\rangle|^2$. La cantidad $\sum_i Q_i x_i$ es la componente x del operador momento dipolar eléctrico $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ (*véase* la Sección 13.15 para los detalles), que viene dado por [Ecuaciones (13.138) y (13.137)] $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \mathbf{i}\sum_i Q_i x_i + \mathbf{j}\sum_i Q_i y_i + \mathbf{k}\sum_i Q_i z_i = \mathbf{i}\hat{\mu}_x + \mathbf{j}\hat{\mu}_y + \mathbf{k}\hat{\mu}_z$, donde $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$ y $\mathbf{k}$ son los vectores unidad a lo largo de los ejes, y $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$ y $\hat{\mu}_z$ son las componentes del vector $\hat{\boldsymbol{\mu}}$. Hemos supuesto que la radiación está polarizada con el campo eléctrico en la direccuón x solamente. Si la radiación tiene componentes del campo eléctrico también en las direcciones y y z, entonces la probabilidad de absorción es proporcional a

$$|\langle\psi_m^0|\hat{\mu}_x|\psi_n^0\rangle|^2 + |\langle\psi_m^0|\hat{\mu}_y|\psi_n^0\rangle|^2 + |\langle\psi_m^0|\hat{\mu}_z|\psi_n^0\rangle|^2 = |\langle\psi_m^0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\psi_n^0\rangle|^2$$

donde hemos usado la Ecuación (5.25). La integral $\langle\psi_m^0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\psi_n^0\rangle = \boldsymbol{\mu}_{mn}$ es el ***momento (dipolar) de transición***.

Cuando $\boldsymbol{\mu}_{mn} = 0$, la transición entre los estados m y n con absorción o emisión de radiación se dice que está ***prohibida***. Las transiciones ***permitidas*** tienen $\boldsymbol{\mu}_{mn} \neq 0$. Debido a las aproximaciones hechas en la deducción de la Ecuación (9.124), las transiciones prohibidas pueden tener alguna probabilidad pequeña de ocurrir.

Consideremos, por ejemplo, la partícula en una caja unidimensional (Sección 2.2). El momento dipolar de transición es $\langle\psi_m^0|Qx|\psi_n^0\rangle$, donde Q es la carga de la partícula, x es su coordenada. $\psi_m^0 = (2/l)^{1/2}\,\text{sen}\,(m\pi x/l)$, y $\psi_n^0 = (2/l)^{1/2}\,\text{sen}\,(n\pi x/l)$. La resolución de esta integral (Problema 9.23) muestra que es distinta de cero solamente cuando $m - n = \pm1, \pm3, \pm5, \ldots$, y que vale cero cuando $m - n = 0, \pm2, \ldots$ La ***regla de selección*** para una partícula en una caja unidimensional es que el número cuántico debe cambiar en un entero impar cuando la radiación se absorba o se emita.

La evaluación de los momentos de transición para el oscilador armónico y para el rotor rígido de dos partículas, proporciona las reglas de selección $\Delta v = \pm1$ y $\Delta J = \pm1$, introducidas en las Secciones 4.3 y 6.4.

La cantidad $|b_m|^2$ de la Ecuación (9.124) tiene forma de pico centrado en $\omega = \omega_{mn}$ y $\omega = -\omega_{mn}$, pero hay una probabilidad de transición diferente de cero cuando ω no es exactamente igual a $|\omega_{mn}|$, es decir, cuando $h\nu$ no es exactamente igual a $|E_m^0 - E_n^0|$. Esto tiene que ver con la relación de incertidumbre energía-tiempo (5.14), que establece que los estados con un tiempo de vida finito tienen una incertidumbre en sus energías.

La radiación no es la única perturbación dependiente del tiempo que da lugar a transiciones entre estados. Cuando un átomo o una molécula se acerca a otro átomo o molécula, sufre una perturbación dependiente del tiempo que cambia su estado. Las reglas de selección deducidas para las transiciones radiativas no son necesariamente las mismas que las debidas a procesos de colisión, ya que $\hat{H}'(t)$ es diferente para cada proceso.

9.11 RESUMEN

Para un sistema cuya ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es $(\hat{H}^0 + \hat{H}')\psi_n = E_n\psi_n$, la teoría de perturbaciones expresa las energías y las funciones de onda de los niveles no degenerados, como $E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots$, y $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots$, donde las funciones de onda $\psi_n^{(0)}$ y las energías $E_n^{(0)}$ sin perturbar satisfacen la ecuación $\hat{H}^0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$. La corrección de primer orden de la energía es $E_n^{(1)} = \int \psi_n^{(0)*}\hat{H}'\psi_n^{(0)}\,d\tau$. La corrección de segundo orden de la energía viene dada por la Ecuación (9.35). La corrección de primer orden de la función de onda es $\psi_n^{(1)} = \sum_{m\neq n} a_m\psi_m^{(0)}$, donde los coeficientes del desarrollo a_m vienen dados por la Ecuación (9.26). Para un nivel degenerado con grado de degeneración d, tenemos $\psi_n = \phi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \cdots$, donde las funciones de onda correctas de orden cero son $\phi_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{d} c_i\psi_i^{(0)}$ para $n = 1, \ldots, d$.

Las correcciones de primer orden de la energía para el nivel degenerado, se obtienen resolviendo la ecuación secular det $(\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_i^{(0)}\rangle - E_n^{(1)}\delta_{mi}) = 0$, y los coeficientes c_i se calculan resolviendo el sistema de ecuaciones (9.84).

La teoría de perturbaciones se ha aplicado al átomo de helio, tomando $\hat{H}'$ como e'^2/r_{12}. La función de onda del estado fundamental sin perturbar es $\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2)$. Se ha calculado la corrección de primer orden de la energía para el estado fundamental. La teoría de perturbaciones degenerada se ha aplicado al primer grupo de estados excitados del helio. Hemos encontrado que la configuración $1s2s$ da lugar a dos niveles de energía no degenerados con las funciones de onda correctas de orden cero $[1s(1)2s(2) \pm 1s(2)2s(1)]/\sqrt{2}$. La configuración $1s2p$ da lugar a dos niveles triplemente degenerados con funciones de onda correctas de orden cero $[1s(1)2p(2) \pm 1s(2)2p(1)]/\sqrt{2}$, donde $2p$ puede ser $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$. (Estas conclusiones se modificarán cuando se tenga en cuenta el espín del electrón en el Capítulo 10.) Los niveles $1s2s$ caen por debajo de los niveles $1s2p$.

La teoría de perturbaciones dependiente del tiempo muestra que cuando un átomo o molécula en un estado estacionario se expone a la radiación electromagnética de frecuencia ν, la molécula puede sufrir una transición entre los estados estacionarios n y m cuya diferencia de energía es $h\nu$, suponiendo que el momento dipolar de transición $\langle\psi_m^0|\hat{\boldsymbol{\mu}}|\psi_n^0\rangle$ es distinto de cero para los estados m y n.

PROBLEMAS

9.1 Calcule $E^{(1)}$ para el primer estado excitado del oscilador anarmónico con el Hamiltoniano (9.3), tomando como sistema sin perturbar el oscilador armónico.

9.2 Considere el sistema unidimensional de una partícula con energia potencial

$$V = V_0 \quad \text{para } \tfrac{1}{4}l < x < \tfrac{3}{4}l, \qquad V = 0 \quad \text{para } 0 \le x \le \tfrac{1}{4}l \ \text{ y } \ \tfrac{3}{4}l \le x \le l$$

y $V = \infty$ en cualquier otra parte, donde $V_0 = \hbar^2/ml^2$. Trate el sistema como una partícula en una caja perturbada. (a) Calcule la corrección de primer orden de la energía para un estado estacionario general con número cuántico n. (b) Para el estado fundamental y para el primer estado excitado, compare $E^{(0)} + E^{(1)}$ con las energías exactas $5.750345\hbar^2/ml^2$ y $20.23604\hbar^2/ml^2$. Explique por qué $E^{(0)} + E^{(1)}$ para cada uno de estos dos estados coincide con el resultado obtenido mediante el tratamiento variacional en los Problemas 8.5a y 8.15.

9.3 Para la partícula en la caja perturbada del Problema 9.2, calcule la corrección de primer orden de la función de onda del estado estacionario con número cuántico n.

9.4 Considere la partícula en la caja perturbada del Problema 9.2. (a) Explique por qué se cumple que $\langle\psi_m^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle = 0$ cuando $n = 1$ y m es un entero par. (b) Use un computador para calcular $E^{(2)}$ para el estado fundamental, sumando los valores impares de m en la Ecuación (9.35). Añada términos en la suma hasta que el último tenga una magnitud despreciable. Compare $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)}$ con la energía exacta del estado fundamental $5.750345\hbar^2/ml^2$.

9.5 Para la partícula en la caja perturbada del Problema 9.2, explique (sin hacer ningún cálculo) por qué cabe esperar que $E^{(1)}$ sea mayor para el estado $n = 1$.

9.6 Suponga que la carga del protón está distribuida uniformemente en el volumen de una esfera de radio 10^{-13} cm. Utilice la teoría de perturbaciones para calcular el desplazamiento de la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno debido al tamaño finito del protón. La energía potencial que experimenta el electrón cuando penetra en el núcleo a una distancia r de centro nuclear es $-eQ/4\pi\varepsilon_0 r$, donde Q es la cantidad de carga del protón que hay dentro de la esfera de radio r. (*Halliday y Resnick*, Sección 28-8). La evaluación de la integral se simplifica teniendo en cuenta que el factor exponencial de ψ es prácticamente igual a 1 dentro del núcleo.

9.7 Para el oscilador anarmónico con $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + \frac{1}{2}kx^2 + cx^3$, tome $\hat{H}' = cx^3$. (a) Obtenga $E^{(1)}$ para el estado con número cuántico v. (b) Obtenga $E^{(2)}$ para el estado con número cuántico v. Hace

falta la siguiente integral (Levine, *Molecular Spectroscopy*, pág. 154):

$$\begin{aligned}\langle\psi_{v'}^{(0)}|x^3|\psi_v^{(0)}\rangle &= [(v+1)(v+2)(v+3)/8\alpha^3]^{1/2}\delta_{v',v+3}\\ &+ 3[(v+1)/2\alpha]^{3/2}\delta_{v',v+1} + 3(v/2\alpha)^{3/2}\delta_{v',v-1}\\ &+ [v(v-1)(v-2)/8\alpha^3]^{1/2}\delta_{v',v-3}\end{aligned}$$

donde las funciones $\psi^{(0)}$ son las funciones de onda del oscilador armónico, y α se definió en la Ecuación (4.33). (c) ¿Qué estados sin perturbar contribuyen a $\psi_v^{(1)}$?

9.8 Cuando Hylleraas comenzó sus cálculos sobre el helio, no se sabía si el ión hidruro H^- aislado era una entidad estable. Calcule la energía del estado fundamental de H^- predicha por la función de prueba (9.58). Compare el resultado con la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno, -13.60 eV, y muestre que esta sencilla función variacional indica (erróneamente) que la especie H^- es inestable con respecto a la ionización en un átomo de hidrógeno y en un electrón. (Funciones variacionales más elaboradas proporcionan una energía del estado fundamental de -14.35 eV.)

9.9 Hay más de una forma de dividir un Hamiltoniano $\hat{H}$ en una parte sin perturbar $\hat{H}^0$ y una parte perturbada $\hat{H}'$. En lugar de la división hecha en las Ecuaciones (9.40) y (9.41), considere la siguiente forma de dividir el Hamiltoniano del átomo de helio:

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \left(Z - \frac{5}{16}\right)\frac{e'^2}{r_1} - \left(Z - \frac{5}{16}\right)\frac{e'^2}{r_2}$$

$$\hat{H}' = -\frac{5}{16}\frac{e'^2}{r_1} - \frac{5}{16}\frac{e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}}$$

¿Cuáles son las funciones de onda sin perturbar? Calcule $E^{(0)}$ y $E^{(1)}$ para el estado fundamental. (*Véase* la Sección 9.4.)

9.10 La mayor parte del efecto (pero no todo) del movimiento nuclear en el helio puede corregirse reemplazando la masa del electrón m_e por la masa reducida (6.59) en la expresión para la energía. ¿A qué potencia de m_e es proporcional la energía del helio? [*Véase* Ecuación (9.66).] ¿Por qué factor se multiplican las energías calculadas al utilizar μ en lugar de m_e sobre la base de una masa nuclear infinita?

9.11 Calcule $\langle r_1\rangle$ para la función de prueba (9.58) del helio. Para ahorrar tiempo, utilice el resultado del Problema 6.17.

9.12 Cierto sistema sin perturbar tiene un nivel de energía doblemente degenerado, para el que las integrales perturbativas valen $H'_{11} = 4b$, $H'_{12} = 2b$ y $H'_{22} = 6b$, donde b es una constante positiva, $H'_{jk} \equiv \langle\psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle$, y $\langle\psi_j^{(0)}|\psi_k^{(0)}\rangle = \delta_{jk}$. (a) Calcule los valores de $E^{(1)}$ para el sistema perturbado en términos de b. (b) Obtenga las funciones de onda correctas de orden cero normalizadas.

9.13 Explique por qué podemos estar seguros de que la suma de los valores de $E^{(1)}$ es $10b$ sin calcular las correcciones $E^{(1)}$ en el Problema 9.12.

9.14 Demuestre que la ecuación secular (9.85) puede escribirse de la forma

$$\det\left[\langle\psi_m^{(0)}\,\hat{H}|\psi_i^{(0)}\rangle - \delta_{mi}(E_n^{(0)} + E_n^{(1)})\right] = 0$$

9.15 Compruebe la condición de normalización (9.88) para los coeficientes en una función de onda correcta de orden cero.

9.16 (a) Escriba las funciones de onda y los niveles de energía de una partícula en una caja cuadrada de potencial de longitud l con origen en $x = 0$ e $y = 0$. (b) Si este sistema es perturbado por

$$\hat{H}' = b \qquad \text{para } \tfrac{1}{4}l \le x \le \tfrac{3}{4}l \text{ y para } \tfrac{1}{4}l \le y \le \tfrac{3}{4}l$$

donde b es una constante, y $\hat{H}' = 0$ en cualquier otra parte, obtenga $E^{(1)}$ para el estado fundamental. Para el primer nivel de energía excitado, obtenga los valores de $E^{(1)}$ y las funciones de onda correctas de orden cero.

9.17 Para un átomo de hidrógeno perturbado por un campo magnético uniforme aplicado en la dirección z, el Hamiltoniano de la perturbación es

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta$$

donde $\mathcal{E}$ es la magnitud del campo eléctrico. Considere el efecto de $\hat{H}'$ sobre el nivel de energía $n = 2$, que está cuatro veces degenerado. Como $\hat{H}'$ conmuta con el operador momento angular $\hat{L}_z$, las ideas de la Sección 9.6 nos llevan a escribir el determinante secular usando los orbitales del átomo de hidrógeno complejos $2s$, $2p_1$, $2p_0$ y $2p_{-1}$, que son funciones propias de $\hat{L}_z$. Construya el determinante secular teniendo en cuenta el hecho de que los elementos de matriz de $\hat{H}'$ entre estados con diferentes valores del número cuántico m se anulan. Utilice también consideraciones de paridad para demostrar que algunas otras integrales también se anulan (*véase* Problema 7.23). Evalúe las integrales diferentes de cero, y obtenga las correcciones de primer orden de la energía y las funciones de onda correctas de orden cero. (*Pista:* Escoja el orden de los orbitales de manera que el determinante quede en forma diagonal por bloques.)

9.18 Considere el tratamiento perturbativo de las configuraciones del helio $1s3s$, $1s3p$ y $1s3d$. Sin escribir el determinante secular, sino simplemente por analogía con los resultados de la Sección 9.7, escriba las 18 funciones de onda correctas de orden cero. ¿Cuántos niveles de energía corresponden a cada una de estas tres configuraciones, y cuál es la degeneración de cada nivel? ¿Qué configuración tiene los niveles más bajos? ¿Y los más altos?

9.19 Compruebe el resultado (9.113) para la integral J_{1s2p}.

9.20 Hemos considerado las configuraciones del helio para las que sólo hay un electrón excitado. Obtenga un estimación aproximada de la energía de la configuración $2s^2$ a partir de la Ecuación (9.48). Compare este resultado con la energía del estado fundamental del ión He^+ para demostrar que la configuración $2s^2$ del helio es inestable con respecto a la ionización en He^+ y un electrón. Si hubiéramos obtenido una estimación más precisa de la energía de la configuración $2s^2$ incluyendo la corrección de primer orden de la energía, ¿aumentaría o disminuiría nuestra estimación de la energía $2s^2$?

9.21 Para el helio, la corrección perturbativa de primer orden de la energía es igual al promedio de e'^2/r_{12} sobre las funciones de onda correctas sin perturbar. Demuestre que si evaluamos $\langle e'^2/r_{12}\rangle$ usando las funciones de onda incorrectas de orden cero $1s(1)2s(2)$ o $1s(2)2s(1)$, obtenemos J_{1s2s} en cada caso. Demuestre ahora que cuando usamos las funciones correctas de orden cero (9.105) y (9.106) para evaluar $\langle e'^2/r_{12}\rangle$, obtenemos $J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$ (como se obtiene a partir de la ecuación secular). La contribución de la integral de intercambio a la energía proviene, pues, de la indistinguibilidad de los electrones en el mismo átomo.

9.22 Evalúe $\lim_{s\to 0}(e^{as} - 1)/s$. [$s$ corresponde a $\omega_{mn} - \omega$ en la Ecuación (9.124).]

9.23 Evalúe $\langle \psi_m^0 | Qx | \psi_n^0 \rangle$ para la partícula en una caja unidimensional

9.24 Obtenga las reglas de selección para una partícula cargada en una caja tridimensional expuesta a radiación no polarizada.

9.25 (a) Sea f, en la Ecuación (7.41), igual a $\hat{B}\hat{S}$, y operemos sobre cada lado de la ecuación resultante con $\hat{A}$. Multipliquemos entonces por R^* e integremos sobre todo el espacio para obtener la regla de la suma

$$\sum_i \langle R|\hat{A}|g_i\rangle\langle g_i|\hat{B}|S\rangle = \langle R|\hat{A}\hat{B}|S\rangle$$

donde las funciones g_i forman un conjunto completo ortonormal, las funciones R y S son dos funciones que se comportan bien, los operadores $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son lineales, y la suma se extiende sobre todos los términos del conjunto completo. [*Véase* también Ecuación (7.110). Para otras reglas de la suma, *véase* A. Dalgarno, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 522 (1963).] (b) Una forma aproximada de evaluar $E^{(2)}$ en la Ecuación (9.35) es reemplazar $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ por ΔE, donde ΔE es algún tipo de energía de excitación promedio para el problema cuyo valor puede estimarse aproximadamente a partir del espaciado de los niveles sin perturbar. Usando la regla de la suma de (a), demuestre que esta substitución proporciona

$$E_n^{(2)} \approx \frac{1}{\Delta E}[\langle n|(\hat{H}')^2|n\rangle - (\langle n|\hat{H}'|n\rangle)^2]$$

donde n representa a $\psi_n^{(0)}$.

9.26 ¿Verdadero o falso? (a) Todas las combinaciones lineales de soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo son soluciones de esta ecuación. (b) Todas las combinaciones lineales de soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo son soluciones de esta ecuación. (c) La fórmula de la teoría de perturbaciones no degenerada $E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}'|\psi^{(0)}\rangle$ se aplica sólo al estado fundamental. (d) La función de onda exacta del estado fundamental del átomo de He tiene la forma $f(1)f(2)$, donde $f(i)$, $i = 1, 2$ es una función de las coordenadas del electrón i.

CAPÍTULO 10

Espín electrónico y principio de Pauli

10.1 ESPÍN ELECTRÓNICO

Todos los químicos están familiarizados con el color amarillo que confieren los átomos de sodio a una llama. Examinando el espectro de emisión del sodio, se observa que la línea amarilla más intensa (la línea D) está formada realmente por dos líneas muy próximas. La línea D del sodio proviene de una transición desde la configuración excitada $1s^2 2s^2 2p^6 3p$ al estado fundamental. La forma de doblete de ésta y de otras líneas del espectro del Na indica que existe una duplicación del número de estados disponibles para el electrón de valencia.

Para explicar esta *estructura fina* del espectro, Uhlenbeck y Goudsmit propusieron en 1925 que el electrón tiene un momento angular *intrínseco*, además del momento angular orbital debido a su movimiento en torno al núcleo. Si imaginamos al electrón como una esfera de carga que gira alrededor de uno de sus diámetros, podemos ver cómo se origina este momento angular intrínseco. De aquí proviene el término ***momento angular de espín*** o, simplemente, ***espín***. Sin embargo, el "espín" del electrón no es un efecto clásico, y la imagen de un electrón que gira alrededor de un eje no es una realidad física. El momento angular intrínseco es real, pero no existe un modelo fácilmente visualizable que pueda explicar de forma aceptable su origen. No podemos esperar conseguir una comprensión de las partículas microscópicas basándonos en modelos tomados de nuestra experiencia en el mundo macroscópico. Además del electrón, hay otras partículas elementales que tienen momento angular de espín.

En 1928, Dirac desarrolló la mecánica cuántica relativista del electrón, y en su tratamiento el espín del electrón aparece de forma natural.

En la mecánica cuántica no relativista que seguimos aquí, el espín del electrón debe introducirse como una hipótesis adicional. Hemos aprendido que toda propiedad física tiene, en mecánica cuántica, su correspondiente operador hermítico lineal. Para propiedades como el momento angular orbital, podemos construir el operador mecanocuántico a partir de la expresión clásica reemplazando p_x, p_y y p_z por los operadores apropiados. El momento angular de espín inherente a una partícula microscópica no tiene análogo en mecánica clásica, así que no podemos utilizar este método para construir los operadores para el espín. Para nuestros propósitos, sólo usaremos símbolos para los operadores de espín, sin darles una forma explícita.

Como análogos a los operadores del momento angular total $\hat{L}^2$, $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ y $\hat{L}_z$, tenemos los operadores del momento angular de espín $\hat{S}^2$, $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ y $\hat{S}_z$, que, por definición, son lineales y hermíticos. El operador $\hat{S}^2$ es el correspondiente al cuadrado del módulo del momento angular total de espín de una partícula. El operador $\hat{S}_z$ es el correspondiente a la componente z del momento angular de espín de la partícula. Tenemos

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \tag{10.1}$$

Postulamos que los operadores momento angular de espín satisfacen las mismas relaciones de conmutación que los operadores momento angular orbital total. Las relaciones análogas a $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ y $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$ [Ecuaciones (5.46) y (5.48)] son

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar\hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar\hat{S}_y \tag{10.2}$$

A partir de las Ecuaciones (10.1) y (10.2), y utilizando el mismo álgebra de operadores empleada para obtener las Ecuaciones (5.49) y (5.50), se deduce que

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \tag{10.3}$$

Puesto que las Ecuaciones (10.1) y (10.2) tienen la misma forma que las Ecuaciones (5.111) y (5.112), se sigue del desarrollo realizado en la Sección 5.4 (en el que solamente hemos utilizado relaciones de conmutación sin especificar los operadores), que los valores propios de $\hat{S}^2$ son [Ecuación (5.146)]

$$s(s+1)\hbar^2, \qquad s = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, \ldots \tag{10.4*}$$

y que los valores propios de $\hat{S}_z$ son [Ecuación (5.145)]

$$m_s\hbar, \qquad m_s = -s, -s+1, \ldots, s-1, s \tag{10.5*}$$

El número cuántico s se denomina ***espín*** de la partícula. Aunque nada de lo visto en la Sección 5.4 obliga a que los electrones tengan un único valor para s, la experiencia muestra que todos los electrones tienen un único valor de s, que es $s = \frac{1}{2}$. Los protones y los neutrones tienen también $s = \frac{1}{2}$. Los piones tienen $s = 0$, y los fotones $s = 1$. Para estos últimos, la Ecuación (10.5), sin embargo, no se cumple. Los fotones viajan a la velocidad de la luz en el vacío c. Debido a su naturaleza relativista, los fotones pueden tener $m_s = +1$ o $m_s = -1$, pero no $m_s = 0$ (*véase* Merzbacher, Capítulo 22). Estos dos valores de m_s corresponden a la luz polarizada circularmente a la derecha y a la izquierda.

Con $s = \frac{1}{2}$, la magnitud del momento angular de espín total de un electrón viene dado por la raíz cuadrada de (10.4); es decir,

$$[\tfrac{1}{2}(\tfrac{3}{2})\hbar^2]^{1/2} = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}\hbar \tag{10.6}$$

Para $s = \frac{1}{2}$, la Ecuación (10.5) da como valores propios de $\hat{S}_z$ posibles $+\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$. Las funciones propias de espín que corresponden a estos valores propios de $\hat{S}_z$ se denotan mediante α y β:

$$\hat{S}_z\alpha = +\tfrac{1}{2}\hbar\alpha \tag{10.7*}$$
$$\hat{S}_z\beta = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta \tag{10.8*}$$

Puesto que $\hat{S}_z$ conmuta con $\hat{S}^2$, podemos tomar como funciones propias de $\hat{S}^2$ las de $\hat{S}_z$, con los valores propios dados por la Ecuación (10.4) con $s = \frac{1}{2}$:

$$\hat{S}^2\alpha = \tfrac{3}{4}\hbar^2\alpha, \qquad \hat{S}^2\beta = \tfrac{3}{4}\hbar^2\beta \tag{10.9}$$

El operador $\hat{S}_z$ no conmuta ni con $\hat{S}_x$ ni con $\hat{S}_y$, de forma que α y β no son funciones propias de estos operadores. Los términos *espín hacia arriba* y *espín hacia abajo* se refieren a los valores $m_s = +\frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$, respectivamente, como se muestra en la Figura 10.1. Más adelante, demostraremos que estas dos posibilidades para el número cuántico de espín m_s dan lugar al desdoblamiento de las líneas del espectro de los metales alcalinos.

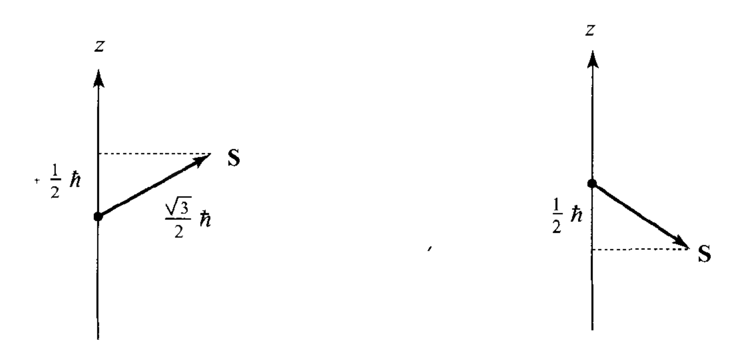


FIGURA 10.1 Orientaciones posibles del vector de espín electrónico con respecto al eje z. En cada caso, **S** está sobre la superficie de un cono cuyo eje coincide con el eje z.

Las funciones de onda con las que hemos tratado anteriormente son funciones de las coordenadas espaciales de la partícula: $\psi = \psi(x, y, z)$. Podríamos preguntarnos cuáles son las variables de las funciones propias de espín α y β. A menudo se habla de una coordenada de espín ω, sin especificar realmente que es esta coordenada. Es más frecuente tomar el número cuántico de espín m_s como la variable de la que dependen las funciones propias de espín. Este procedimiento es completamente inusual, si se compara con las funciones de onda espaciales, pero como sólo tenemos dos funciones propias y valores propios posibles de espín electrónico, es una elección conveniente. Tenemos

$$\alpha = \alpha(m_s), \qquad \beta = \beta(m_s) \tag{10.10}$$

Como es habitual, queremos que las funciones propias estén normalizadas. Las tres variables de una función de onda espacial de una partícula varían continuamente desde $-\infty$ y $+\infty$, de forma que la normalización significa que

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \left|\psi(x,\, y,\, z)\right|^2 dx\, dy\, dz = 1$$

La variable m_s de las funciones propias de espín electrónico toma solamente los dos valores discretos $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, de forma de que la normalización de las funciones propias de espín significa que

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \left|\alpha(m_s)\right|^2 = 1, \qquad \sum_{m_s=\ 1/2}^{1/2} \left|\beta(m_s)\right|^2 = 1 \tag{10.11}$$

Como las funciones propias α y β corresponden a valores propios diferentes del operador hermítico $\hat{S}_z$, dichas funciones propias son ortogonales:

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s)\beta(m_s) = 0 \tag{10.12}$$

Tomando $\alpha(m_s) = \delta_{m_s,1/2}$, y $\beta(m_s) = \delta_{m_s,\ 1/2}$, conseguimos que se satisfagan las Ecuaciones (10.11) y (10.12).

Cuando consideramos la función de onda completa para un electrón, incluyendo las variables

espaciales y las de espín, la normalizaremos de acuerdo con

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left|\psi(x,\, y,\, z,\, m_s)\right|^2 dx\, dy\, dz = 1 \tag{10.13)*}$$

La notación

$$\int \left|\psi(x,\, y,\, z,\, m_s)\right|^2 d\tau$$

indica suma sobre la variable de espín e integración en el rango de variación completo de las variables espaciales, como en la Ecuación (10.13). El símbolo $\int dv$ denota integración en el rango completo de las variables espaciales del sistema.

10.2 EL ESPÍN Y EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO

La función de onda que especifica el estado de un electrón depende no solamente de las coordenadas x, y y z, sino también del estado del espín del electrón. ¿Qué efecto tiene esto sobre las funciones de onda y los niveles de energía del átomo de hidrógeno?

En buena aproximación, el Hamiltoniano para un sistema de electrones no contiene las variables de espín, sino que depende solamente de las coordenadas espaciales y de las derivadas con respecto a las coordenadas espaciales. Como consecuencia de ello, podemos expresar la función de onda correspondiente a un electrón como un producto de las partes espacial y de espín:

$$\psi(x,\, y,\, z)g(m_s)$$

donde $g(m_s)$ es alguna de las funciones α o β, dependiendo de si $m_s = \frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$. [De forma más general, $g(m_s)$ puede ser una combinación lineal de α y β: $g(m_s) = c_1\alpha + c_2\beta$.] Como el operador Hamiltoniano no afecta a la función de espín, tenemos

$$\hat{H}[\psi(x,\, y,\, z)g(m_s)] = g(m_s)\hat{H}\psi(x,\, y,\, z) = E[\psi(x,\, y,\, z)g(m_s)]$$

de forma que obtenemos las mismas energías que habíamos encontrado previamente sin tener en cuenta el espín. La única diferencia que introduce el espín es duplicar el número de estados posibles. En lugar del estado $\psi(x,y,z)$, tenemos dos estados posibles $\psi(x,y,z)\alpha$ y $\psi(x,y,z)\beta$. Cuando tenemos en cuenta el espín, la degeneración de los niveles de energía del átomo de hidrógeno pasa a ser $2n^2$, en lugar de n^2.

10.3 EL PRINCIPIO DE PAULI

Supongamos que tenemos un sistema de partículas idénticas. En mecánica clásica, la identidad de las partículas no tiene consecuencias especiales. Por ejemplo, consideremos un conjunto de bolas de billar idénticas rodando sobre una mesa de billar. Podemos seguir el movimiento de cada bola individual realizando, por ejemplo, una película del sistema. Podemos decir que la bola número uno se mueve siguiendo una determinada trayectoria, que la bola número dos sigue otra trayectoria definida, y así sucesivamente, estando todas las trayectorias determinadas por las leyes de Newton del movimiento. Así pues, aunque todas las bolas sean idénticas, podemos distinguirlas especificando la trayectoria que sigue cada una. La identidad de las bolas no tiene ningún efecto especial sobre sus movimientos.

En mecánica cuántica, el principio de incertidumbre nos dice que no podemos conocer la trayectoria exacta que sigue una "partícula" microscópica. Si las partículas microscópicas del sistema

tienen todas diferentes masas, o cargas, o espines, podemos usar alguna de estas propiedades para distinguirlas unas de otras. Pero si todas son idénticas, entonces la forma que teníamos en mecánica clásica para distinguirlas (es decir, especificando sus trayectorias), deja de ser válida en mecánica cuántica debido al principio de incertidumbre. Por tanto, la función de onda de un sistema de partículas idénticas interactuantes no debe distinguir unas partículas de otras. Por ejemplo, en el tratamiento perturbativo de los estados excitados del átomo de helio que hicimos en el Capítulo 9, vimos que la función $1s(1)2s(2)$, que indica que el electrón 1 está en el orbital $1s$ y el electrón 2 está en el orbital $2s$, no es una función de onda correcta de orden cero. En su lugar tuvimos que usar las funciones $2^{\;1/2}[1s(1)2s(2) \pm 1s(2)2s(1)]$, que no especifican en qué orbital se encuentra cada electrón. (Si las partículas idénticas están bien separadas entre sí, de forma que sus funciones de onda no se solapen, podemos considerarlas como distinguibles.)

Vamos a deducir ahora las restricciones que hay que imponer a la función de onda en mecánica cuántica debidas al requerimiento de indistinguibilidad de partículas idénticas. La función de onda de un sistema de n partículas idénticas depende de las variables espaciales y de espín de las partículas. Para la partícula 1, estas variables son x_1, y_1, z_1 y m_{s_1}. Empleamos el símbolo q_1 para denotar a estas cuatro variables. Así, $\psi = \psi(q_1, q_2, \ldots, q_n)$.

Definimos el ***operador permutación*** o ***de intercambio*** $\hat{P}_{12}$ como el operador que intercambia todas las coordenadas de las partículas 1 y 2:

$$\hat{P}_{12} f(q_1, q_2, q_3, \ldots, q_n) = f(q_2, q_1, q_3, \ldots, q_n) \qquad \mathbf{(10.14)^*}$$

Por ejemplo, el efecto de $\hat{P}_{12}$ sobre la función que tiene al electrón 1 en un orbital $1s$ con espín hacia arriba y al electrón 2 en un orbital $3s$ con espín hacia abajo es

$$\hat{P}_{12}[1s(1)\alpha(1)3s(2)\beta(2)] = 1s(2)\alpha(2)3s(1)\beta(1) \qquad (10.15)$$

¿Cuáles son los valores propios de $\hat{P}_{12}$? La aplicación del operador $\hat{P}_{12}$ dos veces no tiene ningún efecto neto:

$$\hat{P}_{12}\hat{P}_{12} f(q_1, q_2, \ldots, q_n) = \hat{P}_{12} f(q_2, q_1, \ldots, q_n) = f(q_1, q_2, \ldots, q_n)$$

Por tanto, $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$. Sean w_i y c_i las funciones propias y los valores propios de $\hat{P}_{12}$. Tenemos $\hat{P}_{12} w_i = c_i w_i$. Aplicando $\hat{P}_{12}$ a esta ecuación, obtenemos $\hat{P}_{12}^2 w_i = c_i \hat{P}_{12} w_i$. Sustituyendo $\hat{P}_{12}^2 = \hat{1}$ y $\hat{P}_{12} w_i = c_i w_i$ en $\hat{P}_{12}^2 w_i = c_i \hat{P}_{12} w_i$, nos queda $w_i = c_i^2 w_i$. Puesto que cero no es un valor admisible como función propia, podemos dividir por w_i para obtener $1 = c_i^2$, y, de ahí, $c_i = \pm 1$. Los valores propios de $\hat{P}_{12}$ (y los de cualquier operador lineal cuyo cuadrado sea el operador unidad) son $+1$ y -1.

Si w_+ es una función propia de $\hat{P}_{12}$ con valor propio $+1$, entonces

$$\hat{P}_{12} w_+(q_1, q_2, \ldots, q_n) - (+1) w_+(q_1, q_2, \ldots, q_n)$$
$$w_+(q_2, q_1, \ldots, q_n) = w_+(q_1, q_2, \ldots, q_n) \qquad \mathbf{(10.16)^*}$$

Una función como w_+, que tiene la propiedad (10.16) de permanecer inalterada cuando se intercambian las partículas 1 y 2, se dice que es ***simétrica*** con respecto al intercambio de las partículas 1 y 2. Para el valor propio -1, tenemos

$$w_-(q_2, q_1, \ldots, q_n) = -w_-(q_1, q_2, \ldots, q_n) \qquad \mathbf{(10.17)^*}$$

La función w_- en esta ecuación es ***antisimétrica*** con respecto al intercambio de las partículas 1 y 2. Una función arbitraria $f(q_1, q_2, \ldots, q_n)$ no tiene por qué ser necesariamente simétrica o antisimétrica con respecto al intercambio de 1 y 2.

No hay que confundir la propiedad de simetría o antisimetría con respecto al intercambio de las partículas, con la propiedad de que las funciones sean pares o impares con respecto a la inversión en el espacio. La función $x_1 + x_2$ es simétrica con respecto al intercambio 1 2, y es una función impar de x_1 y x_2. La función $x_1^2 + x_2^2$ es simétrica con respecto al intercambio $1 - 2$, y es una función par de x_1 y x_2.

El operador $\hat{P}_{ik}$ se define como

$$\hat{P}_{ik} f(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_n) = f(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_n) \tag{10.18}$$

Los valores propios de $\hat{P}_{ik}$ son $+1$ y -1, como los de $\hat{P}_{12}$.

Consideremos ahora la función de onda de un sistema de n partículas microscópicas idénticas. Como las partículas son indistinguibles, la forma en la que las denotemos no puede afectar al estado del sistema. Así pues, las dos funciones de onda

$$\psi(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_n) \quad \text{y} \quad \psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_n)$$

deben corresponder al mismo estado del sistema. Dos funciones de onda que corresponden al mismo estado sólo pueden diferir, como mucho, en una constante multiplicativa. Por tanto

$$\psi(q_1, \ldots, q_k, \ldots, q_i, \ldots, q_n) = c\psi(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_n)$$
$$\hat{P}_{ik}\psi(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_n) = c\psi(q_1, \ldots, q_i, \ldots, q_k, \ldots, q_n)$$

La segunda de estas ecuaciones indica que ψ es una función propia de $\hat{P}_{ik}$. Pero sabemos que los únicos valores propios posibles de $\hat{P}_{ik}$ son $+1$ y -1. Concluimos, pues, que la función de estado de un sistema de n partículas idénticas debe ser simétrica o antisimétrica con respecto al intercambio de dos partículas cualesquiera, i y k. Puesto que las n partículas son idénticas, no podemos tener una función de onda que sea simétrica con respecto a unos intercambios y antisimétrica con respecto a otros. Por tanto, la función de onda de n partículas idénticas debe ser bien simétrica o bien antisimétrica con respecto a todos los intercambios posibles entre dos partículas.

Hemos demostrado que hay dos casos posibles para la función de onda de un sistema de partículas idénticas: el simétrico y el antisimétrico. La evidencia experimental (como la tabla periódica de los elementos que discutiremos más adelante) muestra que para los electrones sólo se da el caso antisimétrico. Así pues, tenemos un postulado adicional de la mecánica cuántica que establece que *la función de onda de un sistema de electrones debe ser antisimétrica con repecto al intercambio de dos electrones cualesquiera.* Este importante postulado se conoce como ***principio de Pauli***, en honor al físico Wolfgang Pauli, que fue quién lo propuso.

Pauli demostró que según la teoría de campos cuántica relativista, las partículas con espín semientero ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, etc.) requieren funciones de onda antisimétricas, mientras que las partículas con espín entero ($s = 0, 1$, etc.) requieren funciones de onda simétricas. La evidencia experimental conduce a la misma conclusión. Las partículas que requieren funciones de onda antisimétricas, como los electrones, se llaman ***fermiones*** (en honor a E. Fermi), mientras que las partículas que requieren funciones de onda simétricas, como los piones, se llaman ***bosones*** (en honor a S.N. Bose).

El principio de Pauli tiene una consecuencia interesante para un sistema de fermiones idénticos. El requisito de antisimetría significa que

$$\psi(q_1, q_2, q_3 \ldots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \ldots, q_n) \tag{10.19}$$

Consideremos el valor de la función de onda ψ cuando los electrones 1 y 2 tienen las mismas coordenadas; es decir, cuando $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$, $z_1 = z_2$, y $m_{s_1} = m_{s_2}$. Haciendo $q_2 = q_1$ en la

Ecuación (10.19), tenemos

$$\psi(q_1, q_1, q_3 \ldots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3 \ldots, q_n)$$
$$2\psi = 0$$
$$\psi(q_1, q_1, q_3 \ldots, q_n) = 0 \tag{10.20}$$

Así pues, dos electrones con el mismo espín tienen probabilidad nula de encontrarse en el mismo punto del espacio tridimensional. (Por "el mismo" espín, se entiende el mismo valor de m_s.) Como ψ es una función continua, la Ecuación (10.20) significa que la probabilidad de encontrar dos electrones, con el mismo espín, muy próximos entre sí es muy pequeña. Así pues, el principio de antisimetría de Pauli obliga a los electrones con el mismo espín a permanecer separados uno del otro; para describir esto, se habla a menudo de una ***repulsión de Pauli*** entre los electrones. Esta "repulsión" no es una fuerza física real, sino un reflejo del hecho de que las funciones de onda electrónicas deben ser antisimétricas con respecto al intercambio.

El requisito de simetría o antisimetría de la funciones de onda también se aplica a los sistemas que contienen dos o más partículas idénticas compuestas. Consideremos, por ejemplo, una molécula de $^{16}O_2$. El núcleo ^{16}O tiene 8 protones y 8 neutrones. Cada protón y cada neutrón tiene $s = \frac{1}{2}$, y son, pues, fermiones. El intercambio, por tanto, de dos núcleos de ^{16}O supone el intercambio de 16 fermiones, y lleva consigo la multiplicación de la función de onda molecular por $(-1)^{16} = 1$. Así pues, la función de onda del oxígeno molecular $^{16}O_2$ debe ser simétrica con respecto al intercambio de las coordenadas nucleares. El requisito de simetría o antisimetría con respecto al intercambio de núcleos idénticos afecta a la degeneración de las funciones de onda moleculares, y da lugar a un número de simetría en la función de partición rotacional [*véase* McQuarrie (1973), páginas 104-105].

Al intercambiar dos partículas compuestas idénticas, que contienen m bosones idénticos y n fermiones idénticos, la función de onda se multiplica por $(+1)^m(-1)^n = (-1)^n$. Una partícula compuesta es, pues, un fermión si contiene un número impar de fermiones, o un bosón si no es así.

Cuando se usa el principio variacional (Sección 8.1) para obtener funciones de onda electrónicas aproximadas de átomos y moléculas, el requisito de que la función variacional de prueba se comporte bien incluye que sea antisimétrica.

10.4 EL ÁTOMO DE HELIO

Reconsideremos ahora el átomo de helio desde el punto de vista del espín del electrón y del principio de Pauli. En el tratamiento de perturbaciones del helio de la Sección 9.3, encontramos que la función de onda de orden cero para el estado fundamental es $1s(1)1s(2)$. Para tener en cuenta el espín, debemos multiplicar esta función espacial por una función propia de espín. Consideremos por tanto las funciones propias de espín posibles para dos electrones. Empleamos la notación $\alpha(1)\alpha(2)$ para indicar un estado en el que los electrones 1 y 2 tienen los espines hacia arriba; $\alpha(1)$ representa $\alpha(m_{s_1})$. Como cada electrón tiene dos estados de espín posibles, tenemos, a primera vista, las siguientes cuatro funciones de espín:

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \alpha(2)\beta(1)$$

No hay ningún problema con las dos primeras funciones, pero la tercera y la cuarta violan el principio de indistinguibilidad de las partículas idénticas. Por ejemplo, la tercera función indica que el electrón 1 tiene espín hacia arriba y que el electrón 2 tiene espín hacia abajo, lo que supone *distinguir* entre los electrones 1 y 2. Más formalmente, si aplicamos $\hat{P}_{12}$ a estas funciones, encontramos que las dos primeras son simétricas con respecto al intercambio de los dos electrones, pero la tercera y la cuarta no son ni simétricas ni antisimétricas, y no son, por tanto, aceptables.

¿Qué hacemos entonces? Recordemos que nos vimos en la misma situación al tratar los estados excitados del helio (Sección 9.7), donde comenzábamos con las funciones $1s(1)2s(2)$ y $2s(1)1s(2)$. Encontramos que estas dos funciones, que distinguen los electrones 1 y 2, no eran las funciones de onda correctas de orden cero, y que las correctas eran $2^{1/2}[1s(1)2s(2) \pm 2s(1)1s(2)]$. Este resultado sugiere que en lugar de $\alpha(1)\beta(2)$ y $\beta(1)\alpha(2)$, utilicemos

$$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)] \tag{10.21}$$

Estas funciones son las combinaciones lineales normalizadas de $\alpha(1)\beta(2)$ y $\beta(1)\alpha(2)$ que son funciones propias de $\hat{P}_{12}$, es decir, que son simétricas o antisimétricas. Cuando los electrones 1 y 2 se intercambian, $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ se transforma en $2^{-1/2}[\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)]$, que es la misma que la función original. Por el contrario, $2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ se transforma en $2^{-1/2}[\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)]$, que es igual a la función original multiplicada por -1. Para demostrar que las funciones (10.21) están normalizadas, tenemos

$$\sum_{m_{s1}}\sum_{m_{s2}} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]^* \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)]$$
$$= \frac{1}{2}\sum_{m_{s1}} |\alpha(1)|^2 \sum_{m_{s2}} |\beta(2)|^2 \pm \frac{1}{2}\sum_{m_{s1}} \alpha^*(1)\beta(1) \sum_{m_{s2}} \beta^*(2)\alpha(2)$$
$$\pm \frac{1}{2}\sum_{m_{s1}} \beta^*(1)\alpha(1) \sum_{m_{s2}} \alpha^*(2)\beta(2) + \frac{1}{2}\sum_{m_{s1}} |\beta(1)|^2 \sum_{m_{s2}} |\alpha(2)|^2 = 1$$

donde hemos utilizado las relaciones de ortonormalidad (10.11) y (10.12).

Por tanto, las cuatro funciones propias de espín normalizadas con las propiedades de intercambio correctas son

simétricas:

$$\alpha(1)\alpha(2) \tag{10.22*}$$
$$\beta(1)\beta(2) \tag{10.23*}$$
$$[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \tag{10.24*}$$

antisimétrica:

$$[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \tag{10.25*}$$

Vamos a incluir ahora el espín en la función de onda de orden cero para el estado fundamental del helio. La función $1s(1)1s(2)$ es simétrica con respecto al intercambio. De acuerdo con el principio de Pauli, la función de onda total, incluyendo el espín, debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos electrones. Por tanto, debemos multiplicar la función espacial simétrica $1s(1)1s(2)$ por una función de espín antisimétrica. Sólo hay una función de espín de dos electrones antisimétrica, así que la función de onda de orden cero para el estado fundamental del átomo de helio, incluyendo el espín, es

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{10.26}$$

La función $\psi^{(0)}$ es una función propia de $\hat{P}_{12}$ con valor propio -1, tal como requiere el principio de Pauli.

En buena aproximación, el Hamiltoniano no contiene términos de espín, así que la energía queda inalterada por la inclusión del factor de espín en la función de onda del estado fundamental. Este estado sigue siendo, además, no degenerado cuando se tiene en cuenta el espín.

Para demostrar que el factor de espín no afecta a la energía, supongamos que hacemos un cálculo variacional para el estado fundamental del helio usando la siguiente función de prueba:

$\phi = f(r_1, r_2, r_{12})2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$, donde f es una función simétrica normalizada de las coordenadas de los dos electrones. La integral variacional es

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} \int \int f^*(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]^* \times \hat{H} f(r_1, r_2, r_{12}) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \, dv_1 \, dv_2$$

Como $\hat{H}$ no tiene efecto sobre las funciones de espín, la integral variacional se transforma en

$$\int \int f^* \hat{H} f \, dv_1 \, dv_2 \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} \tfrac{1}{2} |\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)|^2$$

La función de espín (10.25) está además normalizada, así que la integral variacional se reduce a $\int \int f^* \hat{H} f dv_1 dv_2$, que es la expresión que usábamos antes de introducir el espín.

Consideremos ahora los estados excitados del helio. Hemos encontrado que los estados excitados más bajos tienen la función de onda espacial de orden cero $2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]$ [Ecuación (9.105)]. Puesto que la función espacial es antisimétrica, debemos multiplicarla por una función de espín simétrica. Podemos usar cualquiera de las tres funciones de espín simétricas de dos electrones, así que en lugar del nivel no degenerado que obtuvimos antes, tenemos un nivel triplemente degenerado, con las tres funciones de onda de orden cero dadas por

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \tag{10.27}$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2) \tag{10.28}$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \tag{10.29}$$

Para el siguiente estado excitado, el requisito de antisimetría de la función de onda total conduce a la función de orden cero

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{10.30}$$

Las mismas consideraciones se aplican a los estados $1s2p$.

10.5 EL PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

Hasta ahora, no hemos encontrado consecuencias espectaculares del espín del electrón y del principio de Pauli. En los átomos de hidrógeno y de helio, los factores de espín en las funciones de onda y el requisito de antisimetría simplemente afectan a la degeneración de los niveles, pero no afectan (salvo efectos muy pequeños que consideraremos más adelante) a las energías obtenidas previamente. Para el litio, la historia es completamente diferente.

Supongamos que tomamos las repulsiones interelectróncias en el átomo de litio como una perturbación de los restantes términos del Hamiltoniano. Siguiendo las mismas etapas del tratamiento del helio, escribimos las funciones de onda sin perturbar como productos de las tres funciones hidrogenoides. Para el estado fundamental, tenemos

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2)1s(3) \tag{10.31}$$

y la energía (sin perturbar) de orden cero es [Ecuación (9.48)]

$$E^{(0)} = -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2}\right)\left(\frac{Z^2 e'^2}{2a_0}\right) = -27\left(\frac{e'^2}{2a_0}\right) = -27(13.606\text{eV}) = -367.4\,\text{eV}$$

La corrección de primer orden de la energía es $E^{(1)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}'|\psi^{(0)}\rangle$. La perturbación $\hat{H}'$ contiene las repulsiones interelectrónicas, de forma que

$$E^{(1)} = \int |1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e'^2}{r_{12}}\,dv + \int |1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e'^2}{r_{23}}\,dv + \int |1s(1)|^2|1s(2)|^2|1s(3)|^2\frac{e'^2}{r_{13}}\,dv$$

El modo de designar las variables de integración mudas en estas integrales definidas no puede afectar a sus valores. Si intercambiamos 1 y 3 en las variables de la segunda integral, ésta se convierte en la primera integral. Por tanto, estas dos integrales son iguales. El intercambio de 2 y 3 en la tercera integral muestra que esta integral es también igual a la primera. Por tanto,

$$E^{(1)} - 3\iint |1s(1)|^2|1s(2)|^2\frac{e'^2}{r_{12}}\,dv_1\,dv_2 \int |1s(3)|^2\,dv_3$$

La integral para el electrón 3 vale uno por normalización. Las integrales para los electrones 1 y 2 se evaluaron en el tratamiento perturbativo del átomo de helio [Ecuaciones (9.52) y (9.55)], y

$$E^{(1)} = 3\left(\frac{5Z}{4}\right)\left(\frac{e'^2}{2a_0}\right) = 153.1\,\text{eV}$$
$$E^{(0)} + E^{(1)} = -214.3\,\text{eV}$$

Puesto que podemos usar la función de onda perturbativa de orden cero como función variacional de prueba (recordemos la discusión al comienzo de la Sección 9.4), $E^{(0)} + E^{(1)}$ debe ser, de acuerdo con el principio variacional, igual o mayor que la energía exacta del estado fundamental. El valor experimental de la energía del estado fundamental del litio se obtiene sumando las energías de ionización primera, segunda y tercera, lo que da [C.E. Moore, "Ionization Potentials and Ionization Limits", publicación NSRDS-NBS 34 del National Bureau of Standards (1970)]

$$-(5.39 + 75.64 + 122.45)\,\text{eV} = -203.5\,\text{eV}$$

Por tanto, tenemos que $E^{(0)} + E^{(1)}$ es menor que la energía exacta del estado fundamental, lo que constituye una violación del principio de variaciones. Además, la configuración supuesta $(1s)^3$ para el estado fundamental del litio está en desacuerdo con el valor más bajo del primer potencial de ionización y con toda la evidencia química. Si continuásemos de este modo, tendríamos una configuración $(1s)^Z$ para el estado fundamental del elemento de número atómico Z, y no obtendríamos el bien conocido comportamiento periódico de los elementos.

Desde luego, el error proviene de no haber tenido en cuenta el espín y el principio de Pauli. La función de onda de orden cero supuesta, $1s(1)1s(2)1s(3)$, es simétrica con respecto al intercambio de cualesquiera dos electrones. Para que se satisfaga el principio de Pauli, debemos multiplicar esta función espacial simétrica por una función de espín antisimétrica. Es fácil construir funciones de espín completamente simétricas para tres electrones, tales como $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$. Sin embargo, hagamos lo que hagamos, es imposible construir una función de espín completamente antisimétrica para tres electrones.

Veamos cómo podemos construir sistemáticamente una función antisimétrica para tres electrones. Usaremos las letras f, g y h para representar las tres funciones de las coordenadas electrónicas, sin especificar si estamos considerando coordenadas espaciales, de espín, o ambas. Comenzamos con la función

$$f(1)g(2)h(3) \tag{10.32}$$

que ciertamente no es antisimétrica. La función antisimétrica que buscamos debe convertirse en

su negativa cuando actúen sobre ella cada uno de los operadores de intercambio $\hat{P}_{12}$, $\hat{P}_{13}$ y $\hat{P}_{23}$. Aplicando cada uno de estos operadores a $f(1)g(2)h(3)$, obtenemos

$$f(2)g(1)h(3), \qquad f(3)g(2)h(1), \qquad f(1)g(3)h(2) \tag{10.33}$$

Podríamos intentar construir las funciones antisimétricas como combinación lineal de las cuatro funciones (10.32) y (10.33), pero así no lo conseguiríamos. La aplicación de $\hat{P}_{12}$ a las últimas dos funciones (10.33) da

$$f(3)g(1)h(2) \quad \text{y} \quad f(2)g(3)h(1) \tag{10.34}$$

que no están incluidas en (10.32) o (10.33). Debemos, por tanto, incluir las seis funciones dadas por las Ecuaciones (10.32) a (10.34) en la combinación lineal antisimétrica deseada. Estas seis funciones son las seis $(3 \cdot 2 \cdot 1)$ permutaciones posibles de los tres electrones en las funciones f, g y h. Si $f(1)g(2)h(3)$ es una solución de la ecuación de Schrödinger con valor propio E, entonces, debido a la identidad de las partículas, cada una de las funciones (10.32) a (10.34) es también una solución con el mismo valor propio E (degeneración de intercambio), y cualquier combinación lineal de estas funciones es una función propia con valor propio E.

La combinación lineal antisimétrica tendrá la forma

$$\begin{aligned} c_1 f(1)g(2)h(3) + c_2 f(2)g(1)h(3) + c_3 f(3)g(2)h(1) + c_4 f(1)g(3)h(2) \\ + c_5 f(3)g(1)h(2) + c_6 f(2)g(3)h(1) \end{aligned} \tag{10.35}$$

Como $f(2)g(1)h(3) = \hat{P}_{12} f(1)g(2)h(3)$, para que la función (10.35) sea función propia de $\hat{P}_{12}$ con valor propio -1, debemos tomar $c_2 = -c_1$. Del mismo modo, $f(3)g(2)h(1) = \hat{P}_{13} f(1)g(2)h(3)$, y $f(1)g(3)h(2) = \hat{P}_{23} f(1)g(2)h(3)$, de modo que $c_3 = -c_1$, y $c_4 = -c_1$. Puesto que $f(3)g(1)h(2) = \hat{P}_{12} f(3)g(2)h(1)$, debemos tomar $c_5 = -c_3 = c_1$. De modo similar, obtenemos $c_6 = c_1$. Llegamos así a la combinación lineal

$$\begin{aligned} c_1 [f(1)g(2)h(3) - f(2)g(1)h(3) - f(3)g(2)h(1) - f(1)g(3)h(2) \\ + f(3)g(1)h(2) + f(2)g(3)h(1)] \end{aligned} \tag{10.36}$$

que, como puede comprobarse fácilmente, es antisimétrica con respecto a los intercambios 1 2, 1 − 3, y 2 − 3. [Tomando todos los signos positivos en la Ecuación (10.36) obtendríamos una función completamente simétrica.]

Supongamos que f, g y h son ortonormales, y escojamos c_1 de modo que la función (10.36), esté normalizada. Multiplicando (10.36) por su conjugada compleja, obtenemos muchos términos, pero, debido a la ortogonalidad, las integrales de todos los productos que contienen dos términos diferentes de (10.36) se anulan. Por ejemplo

$$\begin{aligned} &\int [f(1)g(2)h(3)]^* f(2)g(1)h(3)\, d\tau = \\ &\qquad \int f^*(1)g(1)\, d\tau_1 \int g^*(2)f(2)\, d\tau_2 \int h^*(3)h(3)\, d\tau_3 = 0 \cdot 0 \cdot 1 = 0 \end{aligned}$$

La integrales que contienen el producto de un término de (10.36) por su propio conjugado complejo son iguales a 1, ya que f, g y h están normalizadas. Por tanto,

$$1 = \int |(10.36)|^2 d\tau = |c_1|^2 (1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1)$$
$$c_1 = 1/\sqrt{6}$$

Podríamos trabajar con la función (10.36) tal como está, pero sus propiedades se ponen de manifiesto más fácilmente si reconocemos en ella el desarrollo [Ecuación (8.24)] del siguiente determinante de tercer orden:

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} f(1) & g(1) & h(1) \\ f(2) & g(2) & h(2) \\ f(3) & g(3) & h(3) \end{vmatrix} \tag{10.37*}$$

(Para el lector familiarizado con el Problema 8.18, esto no debería ser una sorpresa.) La propiedad de antisimetría se mantiene para (10.37), porque el intercambio de dos electrónes supone el intercambio de dos filas en el determinante, lo que lo multiplica por -1.

Vamos a usar ahora el determinante (10.37) para demostrar que es imposible construir una función de espín antisimétrica para tres electrones. Las funciones f, g y h pueden ser cada una de ellas α o β. Si tomamos $f = \alpha$, $g = \beta$, y $h = \alpha$, entonces, el determinante (10.37) queda como sigue:

$$\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} \alpha(1) & \beta(1) & \alpha(1) \\ \alpha(2) & \beta(2) & \alpha(2) \\ \alpha(3) & \beta(3) & \alpha(3) \end{vmatrix} \tag{10.38}$$

Aunque (10.38) es antisimétrico, debemos rechazarlo, porque es igual a cero. Las columnas primera y tercera del determinante son idénticas, de forma que el determinante se anula (Sección 8.3). Independientemente de como escojamos f, g y h, al menos dos columnas del determinante serán iguales, de modo que no podemos construir una función de espín antisimétrica de tres electrones no nula.

Empleemos ahora el determinante (10.37) para construir la función de onda de orden cero del estado fundamental para el litio, incluyendo las variables espaciales y de espín. Las funciones f, g y h incluirán ahora ambos tipos de variables. Escogemos

$$f(1) = 1s(1)\alpha(1) \tag{10.39}$$

A una función como la (10.39), la llamamos ***espín-orbital***. *Un espín-orbital es el producto de una función espacial monoelectrónica por una función de espín monoelectrónica.* Si hubiésemos tomado $g(1) = 1s(1)\alpha(1)$, las columnas primera y segunda de (10.37) serían idénticas, y la función de onda se anularía. Éste es un caso particular del ***principio de exclusión de Pauli***: *dos electrones no pueden ocupar el mismo espín-orbital.* Otra forma de expresar esto es decir que dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos valores para todos sus números cuánticos. El principio de exclusión de Pauli es una consecuencia del más general principio de Pauli sobre el requerimiento de antisimetría, y es menos satisfactorio que este último, ya que el principio de exclusión se basa en funciones de onda (de orden cero) aproximadas. Tomamos por tanto $g(1) = 1s(1)\beta(1)$, lo que supone colocar dos electrones con espines opuestos en el orbital $1s$. Para el espín-orbital h, no podemos usar ni $1s(1)\alpha(1)$ ni $1s(1)\beta(1)$, puesto que estas elecciones hacen que el determinante se anule. Tomamos $h(1) = 2s(1)\alpha(1)$, lo que da la familiar configuración del estado fundamental de Li, $1s^2 2s$, y la función de onda de orden cero

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \tag{10.40}$$

Nótese en particular que la función (10.40) *no* es simplemente el producto de una parte espacial y otra de espín (como encontramos para H y He), sino una combinación lineal de términos, cada uno de los cuales es igual al producto de una parte espacial y otra de espín.

Puesto que podríamos haber tomado también $h(1) = 2s(1)\beta(1)$, el estado fundamental de Li, como el del hidrógeno, está doblemente degenerado, de acuerdo con las dos posibles orientaciones del espín del electrón $2s$. Podemos usar los diagramas orbitales

$1s$	$2s$
↑↓	↑

y

$1s$	$2s$
↑↓	↓

para indicar esto. Cada orbital espacial como el $1s$ o el $2p_0$ puede contener dos electrones con espín opuesto. Un espín-orbital como el $2s\alpha$ sólo puede contener un electrón.

Aunque la configuración $1s^2 2p$ tiene la misma energía sin perturbar $E^{(0)}$ que la configuración $1s^2 2s$, cuando tengamos en cuenta la repulsión para calcular $E^{(1)}$ y correcciones superiores, obtendremos que la energía de la configuración $1s^2 2s$ es más baja por la misma razón que en el helio.

Consideremos algunos aspectos acerca del principio de exclusión de Pauli, para lo que lo reformulamos como sigue: *En un sistema de fermiones idénticos, dos partículas no pueden ocupar el mismo estado.* Si tenemos un sistema de n partículas interactuantes (por ejemplo, un átomo), existe una función de onda única (que depende de $4n$ variables) para el sistema completo. A causa de las interacciones entre las partículas, esta función de onda total no puede escribirse como el producto de las funciones de onda de las partículas individuales. Por tanto, estrictamente hablando, no podemos hablar del estado de las partículas individuales, sino solamente del estado del sistema como un todo. Sin embargo, si las interacciones entre las partículas no son demasiado fuertes, entonces, como aproximación inicial, podemos despreciarlas, y escribir la función de onda de orden cero del sistema como un producto de funciones de onda de partículas individuales. En esta función de onda de orden cero, no puede haber dos fermiones que tengan la misma función de onda (estado).

Como los bosones requieren una función de onda simétrica con respecto al intercambio, no hay restricción en el número de bosones que pueden ocupar un estado dado.

En 1925, Einstein demostró que para un gas ideal de bosones no interactuantes, existe una temperatura muy baja T_c (llamada temperatura de condensación) por encima de la cual la fracción f de bosones que hay en el estado fundamental es despreciable. Por debajo de ella, sin embargo, f se hace significativa, y tiende a cero conforme la temperatura absoluta T tiende a 0. La ecuación que da f para un sistema de bosones no interactuantes en una caja cúbica es $f = 1 - (T/T_c)^{3/2}$ para $T < T_c$ [*McQuarrie* (1973), Sección 10-4]. El fenómeno en el que una fracción significativa de bosones cae al estado fundamental, se denomina *condensación de Bose-Einstein*. La condensación de Bose-Einstein es importante para determinar las propiedades del líquido superfluido ^{4}He (cuyos átomos son bosones), pero las interacciones interatómicas en el líquido hacen que el análisis teórico sea difícil.

En 1995, los físicos consiguieron producir la condensación de Bose-Einstein en un gas [*Physics Today*, Agosto 1995, pág. 17; C.E. Wieman, *Am. J. Phys.*, **64**, 847 (1996)]. Usaron un gas de átomos de $^{87}_{37}$Rb. Un átomo de ^{87}Rb tiene 87 nucleones y 37 electrones. Con un número par (124) de fermiones, este átomo es un bosón. Usando una combinación de luz láser y la aplicación de un campo magnético no homogéneo y radiación de radiofrecuencias, se consiguió enfriar una muestra de 10^4 átomos de ^{87}Rb a una temperatura de 10^{-7} K, condensándose así una fracción sustancial de átomos en el estado fundamental. La radiación de radiofrecuencia se utilizó para eliminar la mayoría de los átomos que estaban en los estados excitados, dejando un condensado de 2000 átomos, prácticamente todos ellos en el estado fundamental. Cada átomo de Rb en este experimento estaba

sometido a la función de energía potencial $V(x, y, z)$, producida por la interacción del momento magnético de espín total del átomo con el campo magnético aplicado (Secciones 6.8 y 10.9). El campo magnético no homogéneo aplicado produjo una energía potencial V como la de un oscilador armónico tridimensional (Problema 4.18) más una constante. Los átomos de Rb en el condensado de Bose-Einstein están en el estado fundamental de este potencial armónico.

10.6 DETERMINANTES DE SLATER

Slater señaló en 1929 que un determinante de la forma (10.40) satisface la condición de antisimetría para un átomo polielectrónico. Un determinante como el (10.40) se denomina ***determinante de Slater***. Todos los elementos de una columna en un determinante de Slater se refieren al mismo espín-orbital, mientras que los elementos de la misma fila se refieren al mismo electrón. (Puesto que el intercambio de filas y columnas no afecta al valor del determinante, podemos escribirlo de otras formas equivalentes.)

Veamos cómo pueden escribirse las funciones de onda de orden cero del helio determinadas anteriormente, en forma de determinantes de Slater. Para la configuración del estado fundamental $(1s)^2$, tenemos los espín-orbitales $1s\alpha$ y $1s\beta$, lo que da el determinante de Slater

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 1s(1)1s(2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{10.41}$$

que concuerda con la función (10.26). Para los estados correspondientes a la configuración excitada $1s2s$, tenemos los posibles espín-orbitales $1s\alpha$, $1s\beta$, $2s\alpha$ y $2s\beta$, que dan los cuatro determinantes de Slater

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \qquad D_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$D_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \qquad D_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

Comparando con las Ecuaciones (10.27) a (10.30), vemos que las funciones de onda de orden cero $1s2s$ están relacionadas con estos cuatro determinantes de Slater de la forma

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) = D_1 \tag{10.42}$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2) = D_4 \tag{10.43}$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2}(D_2 + D_3) \tag{10.44}$$

$$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 2^{-1/2}(D_2 - D_3) \tag{10.45}$$

(Para obtener una función de orden cero que sea función propia de los operadores momento angular orbital y de espín, tenemos que tomar a veces una combinación lineal de los determinantes de una configuración; *véase* Capítulo 11.)

Veamos algunas notaciones que se emplean para los determinantes de Slater. En lugar de escribir α y β para las funciones de espín, se pone con frecuencia una barra sobre la función espacial para indicar la función de espín β, mientras que una función espacial sin barra indica la función de espín α. Con esta notación, la Ecuación (10.40) se escribe como

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s}(1) & 2s(1) \\ 1s(2) & \overline{1s}(2) & 2s(2) \\ 1s(3) & \overline{1s}(3) & 2s(3) \end{vmatrix} \tag{10.46}$$

Si sabemos cuáles son los espín-orbitales que están ocupados por electrones, podemos construir fácilmente el determinante de Slater. Por ello se usa frecuentemente una notación abreviada para los determinantes de Slater, en la que simplemente se especifican los espín orbitales. En esta notación, la Ecuación (10.46) se escribe de la forma

$$\psi^{(0)} = |1s\overline{1s}2s| \qquad \textbf{(10.47)*}$$

donde las líneas verticales indican que se trata de un determinante, y que va multiplicado por $1/\sqrt{6}$.

Hemos demostrado que el factor $1/\sqrt{6}$ normaliza el determinante de Slater de tercer orden construido a partir de funciones ortonormales. El desarrollo de un determinante de orden n tiene $n!$ términos (Problema 8.16). Mediante el mismo razonamiento utilizado para el determinante de tercer orden, se demuestra que para un determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de orden n, la constante de normalización es $1/\sqrt{n!}$. Siempre se incluye un factor $1/\sqrt{n!}$ en la definición de un determinante de Slater de orden n.

10.7 TRATAMIENTO PERTURBATIVO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL LITIO

Vamos a llevar a cabo el tratamiento perturbativo del estado fundamental del litio.

Tomamos

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_3^2 - \frac{Ze'^2}{r_1} - \frac{Ze'^2}{r_2} - \frac{Ze'^2}{r_3}, \quad \hat{H}' = \frac{e'}{r_{12}} + \frac{e'}{r_{23}} + \frac{e'}{r_{13}}$$

En la Sección 10.5, encontramos que para que se cumpla el principio de Pauli, la configuración del estado fundamental debe ser $1s^2 2s$; la función de onda correcta de orden cero es la (10.40):

$$\begin{aligned}\psi^{(0)} = 6^{-1/2}[&1s(1)1s(2)2s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\\ &- 1s(1)1s(2)2s(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + 1s(1)2s(2)1s(3)\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\\ &+ 2s(1)1s(2)1s(3)\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)]\end{aligned}$$

¿Qué vale $E^{(0)}$? Cada término de $\psi^{(0)}$ contiene el producto de dos funciones hidrogenoides $1s$ y una función hidrogenoide $2s$, multiplicado por un factor de espín. El Hamiltoniano $\hat{H}^0$ es la suma de tres Hamiltonianos hidrogenoides, uno para cada electrón, y no incluye el espín. Así pues, $\psi^{(0)}$ es una combinación lineal de términos, cada uno de los cuales es función propia de $\hat{H}^0$ con valor propio $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$, siendo éstas energías hidrogenoides. Por lo tanto, $\psi^{(0)}$ es una función propia de $\hat{H}^0$ con valor propio $E_{1s}^{(0)} + E_{1s}^{(0)} + E_{2s}^{(0)}$, de modo que [Ecuación (6.94)]

$$E^{(0)} = -\left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2}\right)\left(\frac{Z^2 e'^2}{2a_0}\right) = -\frac{81}{4}(13.606\text{eV}) = -275.5\text{eV} \tag{10.48}$$

Para obtener $E^{(1)}$, hemos de evaluar $\langle\psi^{(0)}|\hat{H}'|\psi^{(0)}\rangle$. Comenzamos agrupando los términos de $\psi^{(0)}$ que tienen el mismo factor de espín:

$$\begin{aligned}\psi^{(0)} = &6^{-1/2}[1s(1)2s(2)1s(3) - 1s(1)1s(2)2s(3)]\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)\\ &+ 6^{-1/2}[1s(1)1s(2)2s(3) - 2s(1)1s(2)1s(3)]\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\\ &+ 6^{-1/2}[2s(1)1s(2)1s(3) - 1s(1)2s(2)1s(3)]\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)\end{aligned} \tag{10.49}$$

$$\psi^{(0)} = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3) + b\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + c\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) = A + B + C \tag{10.50}$$

donde a la función espacial que multiplica a la función de espín $\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$ en la Ecuación (10.49) la hemos llamado a, y donde $A = a\beta(1)\alpha(2)\alpha(3)$, con definiciones similares para b, c, B y C. Tenemos

$$E^{(1)} = \int |\psi^{(0)}|^2 H'\, d\tau$$

$$\begin{aligned} E^{(1)} = &\int |A|^2 H'\, d\tau + \int |B|^2 H'\, d\tau + \int |C|^2 H'\, d\tau + \int A^* BH'\, d\tau + \int B^* CH'\, d\tau \\ &+ \int A^* CH'\, d\tau + \int AB^* H'\, d\tau + \int BC^* H'\, d\tau + \int AC^* H'\, d\tau \end{aligned} \tag{10.51}$$

Debido a la ortogonalidad de las diferentes funciones de espín en A, B y C [Ecuación (10.12)], las últimas seis integrales en la Ecuación (10.51) valen cero. Como las funciones de espín están normalizadas, las sumas sobre los espines en las tres primeras integrales en (10.51) dan la unidad. Por tanto

$$E^{(1)} = \iiint a^2 H'\, dv_1\, dv_2\, dv_3 + \iiint b^2 H'\, dv_1\, dv_2\, dv_3 + \iiint c^2 H'\, dv_1\, dv_2\, dv_3 \tag{10.52}$$

donde el espín ya no aparece. Renombrando las variables de integración mudas, podemos probar que las tres integrales de la Ecuación (10.52) son iguales entre sí. Usando la ortonormalidad de los orbitales $1s$ y $2s$, y renombrando las variables de integración, se demuestra entonces que (Problema 10.13)

$$\begin{aligned} E^{(1)} = 2\iint 1s^2(1)2s^2(2)\frac{e'^2}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2 + \iint 1s^2(1)1s^2(2)\frac{e'^2}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2 \\ - \iint 1s(1)2s(2)1s(2)2s(1)\frac{e'^2}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2 \end{aligned}$$

Estas integrales son integrales de Coulomb y de intercambio:

$$E^{(1)} = 2J_{1s2s} + J_{1s1s} - K_{1s2s} \tag{10.53}$$

Tenemos [Ecuaciones (9.52), (9.55) y (9.113)]

$$J_{1s1s} = \frac{5}{8}\frac{Ze'^2}{a_0}, \qquad J_{1s2s} = \frac{17}{81}\frac{Ze'^2}{a_0}, \qquad K_{1s2s} = \frac{16}{729}\frac{Ze'^2}{a_0}$$

$$E^{(1)} = \frac{5965}{972}\left(\frac{e'^2}{2a_0}\right) = 83.5\ \text{eV}$$

La energía hasta primer orden es -192.0 eV, comparada con la energía exacta del estado fundamental del litio de -203.5 eV. Para mejorar este resultado, hemos de calcular correcciones de órdenes más elevados de la energía y de la función de onda. Esto mezclará en la función de onda contribuciones de determinantes de Slater que implican otras configuraciones, además de la $1s^2 2s$ (interacción de configuraciones).

10.8 TRATAMIENTOS VARIACIONALES DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL LITIO

En la función de onda de orden cero (10.40) se utiliza la carga nuclear total ($Z = 3$) para los orbitales $1s$ y $2s$ del litio. Es de esperar que el electrón $2s$, que está prácticamente apantallado del núcleo por los dos electrones $1s$, tenga una carga nuclear efectiva considerablemente menor que 3. Incluso los electrones $1s$ se apantallan parcialmente entre sí (recordemos el tratamiento del estado

fundamental del helio). Este razonamiento sugiere la introducción de dos parámetros variacionales, b_1 y b_2, en la Ecuación (10.40).

En lugar de usar $Z = 3$ en la función $1s$ de la Tabla 6.2, tomamos

$$f \equiv \frac{1}{\pi^{1/2}}\left(\frac{b_1}{a_0}\right)^{3/2} e^{-b_1 r/a_0} \tag{10.54}$$

donde b_1 es un parámetro variacional que representa una carga nuclear efectiva para los electrones $1s$. En lugar de usar $Z = 3$ en la función $2s$ de la Tabla 6.2, tomamos

$$g = \frac{1}{4(2\pi)^{1/2}}\left(\frac{b_2}{a_0}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{b_2 r}{a_0}\right) e^{-b_2 r/2a_0} \tag{10.55}$$

Nuestra función variacional de prueba es entonces

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} f(1)\alpha(1) & f(1)\beta(1) & g(1)\alpha(1) \\ f(2)\alpha(2) & f(2)\beta(2) & g(2)\alpha(2) \\ f(3)\alpha(3) & f(3)\beta(3) & g(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \tag{10.56}$$

Nótese que la utilización de cargas diferentes b_1 y b_2 para los orbitales $1s$ y $2s$ destruye su ortogonalidad, de forma que la función (10.56) no está normalizada. Los valores óptimos de los parámetros variacionales se obtienen haciendo $\partial W/\partial b_1 = 0$ y $\partial W/\partial b_2 = 0$, donde la integral variacional viene dada por la parte izquierda de la Ecuación (8.9). Los resultados son [E.B. Wilson,Jr., *J. Chem. Phys.*, **1**, 210 (1933)] $b_1 = 2.686$, $b_2 = 1.776$ y $W = -201.2$ eV. El valor de W está mucho más cercano al valor exacto -203.5 eV que el resultado -192.0 eV obtenido en la última sección. El valor de b_2 muestra un apantallamiento sustancial, pero no completo, del electrón $2s$ por los electrones $1s$.

Podríamos escoger otras formas para los orbitales, además de las dadas por la Ecuaciones (10.54) y (10.55), para mejorar la función de prueba. Sin embargo, cualesquiera que sean las funciones orbitales que probemos, si nos restringimos a una función de prueba de la forma (10.56), nunca podremos alcanzar la energía exacta del estado fundamental. Para conseguir esto, tendríamos que introducir las distancias interelectrónicas r_{12}, r_{23} y r_{13} en la función de prueba, o usar combinaciones lineales de varios determinantes de Slater correspondientes a configuraciones diferentes (interacción de configuraciones).

10.9 MOMENTO MAGNÉTICO DE ESPÍN

Recordemos que el momento angular orbital $\mathbf{L}$ de un electrón tiene un momento magnético asociado igual a $-(e/2m_e)\mathbf{L}$ [Ecuación (6.128)]. Es natural suponer que hay también un momento magnético $\mathbf{m}_S$ asociado al momento angular de espín electrónico $\mathbf{S}$. Cabe esperar, en principio, que $\mathbf{m}_S$ sea ser igual a $-(e/2m_e)\mathbf{S}$. Sin embargo, recordemos que el espín es un fenómeno relativista, de modo que $\mathbf{m}_S$ no tiene por qué estar relacionado con $\mathbf{S}$ exactamente de la misma forma que $\mathbf{m}_L$ lo está con $\mathbf{L}$. De hecho, el tratamiento relativista de Dirac del electrón da el resultado (en unidades SI)

$$\mathbf{m}_S = -g_e \frac{e}{2m_e}\mathbf{S} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{S} \tag{10.57}$$

para el que Dirac encontró que el factor g del electrón es igual a 2. El módulo del momento magnético de espín de un electrón es (en unidades SI)

$$|\mathbf{m}_S| = g_e \frac{e}{2m_e}|\mathbf{S}| = \sqrt{3}\frac{e\hbar}{2m_e} \tag{10.58}$$

Trabajos teóricos y experimentales posteriores al tratamiento de Dirac, han mostrado que g_e es ligeramente mayor que 2 [*véase* P. Kusch, *Physics Today*, Feb, 1966, pag. 23]: $g_e = 2(1 + \alpha/2\pi +$

$\cdots) = 2.0023$, donde los puntos indican términos de potencias más elevadas de la denominada *constante de estructura fina* α, que se define de la forma

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\hbar c} = \frac{e'^2}{\hbar c} = 0.007297 \tag{10.59}$$

El ferromagnetismo del hierro se debe al momento magnético del electrón.

Las dos posibles orientaciones del espín de un electrón y de su momento magnético de espín con respecto a un eje, producen dos niveles de energía diferentes cuando se aplica un campo magnético externo. En la espectroscopía de resonancia de espín electrónico (RSE) se observan transiciones entre esos dos niveles. La espectroscopía RSE es aplicable a especies tales como radicales libres e iones de metales de transición, que tienen uno o más espines sin aparear y, por tanto, un espín electrónico total y un momento magnético de espín diferentes de cero.

Muchos núcleos atómicos tienen un momento angular de espín $\mathbf{I}$ diferente de cero. Al igual que en las Ecuaciones (10.4) y (10.5), el módulo de $\mathbf{I}$ es $[I(I+1)]^{1/2}\hbar$, donde el número cuántico de espín nuclear I puede tomar los valores $0, \frac{1}{2}, 1, \ldots$, y la componente z de $\mathbf{I}$ toma los valores $M_I\hbar$, donde $M_I = -I, -I+1, \ldots, I$. El número cuántico I es 0 para todos los núcleos con un número par de protones y un número par de neutrones (por ejemplo, ${}^{16}_{8}O$ y ${}^{12}_{6}C$); $\frac{1}{2}$ para ${}^{1}_{1}H$, ${}^{13}_{16}C$, ${}^{19}_{9}F$, y ${}^{31}_{15}P$; 1 para ${}^{2}_{1}H$, y ${}^{14}_{7}N$; y $\frac{3}{2}$ para ${}^{11}_{5}B$, ${}^{23}_{11}Na$, y ${}^{35}_{17}Cl$. Si $I \neq 0$, el núcleo tiene un momento magnético de espín $\mathbf{m}_I$ dado por $\mathbf{m}_I = g_N(e/2m_p)\mathbf{I}$ [similar al de la Ecuación (10.57)], donde m_p es la masa del protón, y donde el *factor g nuclear*, g_N, tiene un valor característico para cada núcleo. Algunos valores de g_N son 5.5857 para ${}^{1}H$, 1.4048 para ${}^{13}C$, −0.5664 para ${}^{15}N$, y 2.2632 para ${}^{31}P$. En espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), se observan transiciones entre niveles de energía de espín nuclear desdoblados por un campo magnético aplicado. Los núcleos más comúnmente estudiados son ${}^{1}H$ y ${}^{13}C$.

10.10 OPERADORES ESCALERA PARA EL ESPÍN ELECTRÓNICO

Los operadores momento angular de espín satisfacen las relaciones de conmutación generales de la Sección 5.4, y, con frecuencia, es útil emplear los operadores escalera del momento angular de espín.

De acuerdo con las Ecuaciones (5.114) y (5.115), los operadores ascendente y descendente para el momento angular de espín son

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y \quad \text{y} \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \tag{10.60}$$

y tenemos [Ecuaciones (5.116) y (5.117)]

$$\hat{S}_+\hat{S}_- = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar\hat{S}_z \tag{10.61}$$

$$\hat{S}_-\hat{S}_+ = \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar\hat{S}_z \tag{10.62}$$

Las funciones de espín α y β son funciones propias de $\hat{S}_z$ con valores propios $+\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$, respectivamente. Puesto que $\hat{S}_+$ es el operador ascendente, la función $\hat{S}_+\beta$ es una función propia de $\hat{S}_z$ con valor propio $+\frac{1}{2}\hbar$. La función propia más general de $\hat{S}_z$ con este valor propio es α multiplicada por una constante. Así pues,

$$\hat{S}_+\beta = c\alpha \tag{10.63}$$

donde c es una constante. Para obtener c, usamos la normalización [Ecuación (10.11)]:

$$1 = \sum_{m_s} [\alpha(m_s)]^* \alpha(m_s) = \sum (\hat{S}_+ \beta / c)^* (\hat{S}_+ \beta / c)$$
$$|c|^2 = \sum (\hat{S}_+ \beta)^* \hat{S}_+ \beta = \sum (\hat{S}_+ \beta)^* (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)\beta$$
$$|c|^2 = \sum (\hat{S}_+ \beta)^* \hat{S}_x \beta + i \sum (\hat{S}_+ \beta)^* \hat{S}_y \beta \qquad (10.64)$$

Usamos ahora la propiedad de hermiticidad de $\hat{S}_x$ y $\hat{S}_y$. Para un operador $\hat{A}$ que actúa sobre funciones de la variable continua x, la propiedad de hermiticidad es

$$\int_{\infty}^{\infty} f^*(x) \hat{A} g(x)\, dx = \int_{\infty}^{\infty} g(x) [\hat{A} f(x)]^*\, dx$$

Para un operador como el $\hat{S}_x$, que actúa sobre funciones de la variable discreta m_s, la propiedad de hermiticidad es

$$\sum_{m_s} f^*(m_s) \hat{S}_x g(m_s) = \sum_{m_s} g(m_s) [\hat{S}_x f(m_s)]^* \qquad (10.65)$$

Tomando $f = \hat{S}_+ \beta$ y $g = \beta$, podemos escribir la Ecuación (10.64) de la forma

$$c^* c = \sum \beta (\hat{S}_x \hat{S}_+ \beta)^* + i \sum \beta (\hat{S}_y \hat{S}_+ \beta)^*$$

Tomando la conjugada compleja de esta ecuación y usando las Ecuaciones (10.60) y (10.62), obtenemos

$$cc^* = \sum \beta^* \hat{S}_x \hat{S}_+ \beta - i \sum \beta^* \hat{S}_y \hat{S}_+ \beta$$
$$|c|^2 = \sum \beta^* (\hat{S}_x - i\hat{S}_y) \hat{S}_+ \beta = \sum \beta^* \hat{S}\ \ \hat{S}_+ \beta$$
$$|c|^2 = \sum \beta^* (\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z) \beta$$
$$|c|^2 = \sum \beta^* (\tfrac{3}{4}\hbar^2 - \tfrac{1}{4}\hbar^2 + \tfrac{1}{2}\hbar^2) \beta = \hbar \sum \beta^* \beta = \hbar^2$$
$$|c| = \hbar$$

Escogiendo la fase de c igual a cero, tenemos $c = \hbar$, y la Ecuación (10.63) queda como sigue:

$$\hat{S}_+ \beta = \hbar \alpha \qquad (10.66)$$

Un desarrollo similar, proporciona

$$\hat{S}_- \alpha = \hbar \beta \qquad (10.67)$$

Puesto que α es la función propia con el valor más alto posible de m_s, el operador $\hat{S}_+$ al actuar sobre α, debe anularla [Ecuación (5.139)]:

$$\hat{S}_+ \alpha = 0$$

Del mismo modo,

$$\hat{S}\ \ \beta = 0$$

A partir de estas cuatro últimas ecuaciones, obtenemos

$$(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)\beta = \hbar \alpha \qquad (10.68)$$
$$(\hat{S}_+ - \hat{S}\ \ )\beta = \hbar \alpha \qquad (10.69)$$

Usando la Ecuación (10.60) en las Ecuaciones (10.68) y (10.69), nos queda

$$\hat{S}_x\beta = \tfrac{1}{2}\hbar\alpha, \qquad \hat{S}_y\beta = -\tfrac{1}{2}i\hbar\alpha \tag{10.70}$$

De igual forma, encontramos que

$$\hat{S}_x\alpha = \tfrac{1}{2}\hbar\beta, \qquad \hat{S}_y\alpha = \tfrac{1}{2}i\hbar\beta \tag{10.71}$$

En el Problema 10.21, se consideran las representaciones matriciales de los operadores de espín.

10.11 RESUMEN

Una partícula elemental posee un momento angular de espín cuyo módulo es $[s(s+1)\hbar^2]^{1/2}$, y cuya componente z es $m_s\hbar$, donde $m_s = -s, -s+1, \ldots, s-1, s$. Para un electrón, $s = \frac{1}{2}$. Los operadores momento angular de espín $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$ y $\hat{S}^2$ satisfacen relaciones análogas a las de los operadores momento angular orbital. Las funciones propias de espín electrónico correspondientes a los estados $m_s = \frac{1}{2}$ y $m_s = -\frac{1}{2}$, se denotan mediante α y β. Tenemos $\hat{S}_z\alpha = \frac{1}{2}\hbar\alpha$, $\hat{S}_z\beta = -\frac{1}{2}\hbar\beta$, $\hat{S}^2\alpha = \frac{1}{2}(\frac{3}{2})\hbar^2\alpha$, y $\hat{S}^2\beta = \frac{1}{2}(\frac{3}{2})\hbar^2\beta$. Las funciones de espín α y β son ortonormales [Ecuaciones (10.11) y (10.12)]. Para un sistema de un electrón, la función de onda estacionaria completa es el producto de una función espacial $\psi(x,y,z)$ y una función de espín (α o β, o una combinación lineal de ambas).

De acuerdo con el principio de Pauli, la función de onda completa (incluyendo las coordenadas espaciales y de espín) de un sistema de fermiones idénticos (partículas con espín semientero) debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de dos fermiones cualesquiera. La función de onda completa de un sistema de bosones idénticos (partículas con espín entero) debe ser simétrica con respecto al intercambio de dos bosones cualesquiera.

Las posibles funciones de espín de dos electrones son las funciones simétricas $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, y $[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$, y la función antisimétrica $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$. Para el átomo de helio, cada función de onda estacionaria es el producto de una función espacial simétrica y una función de espín antisimétrica, o de una función espacial antisimétrica y una función de espín simétrica. En las Ecuaciones (10.26) a (10.30), se dan algunas funciones de onda del átomo de helio aproximadas.

Un espín-orbital es el producto de una función de onda espacial monoelectrónica y una función de espín monoelectrónica. Una función de onda aproximada para un sistema de electrones puede escribirse como un determinante de Slater de espín-orbitales. El intercambio de dos electrones supone el intercambio de dos filas en el determinante de Slater, lo que multiplica a la función de onda por -1 y asegura su antisimetría. En dicha función de onda aproximada, dos electrones no pueden asignarse al mismo espín-orbital. Éste es el principio de exclusión de Pauli, que es consecuencia de la condición de antisimetría del principio de Pauli.

Un electrón tiene un momento magnético de espín $\mathbf{m}_S$, que es proporcional a su momento angular de espín $\mathbf{S}$.

Usando los operadores escalera, obtenemos el efecto que producen $\hat{S}_x$ y $\hat{S}_y$ sobre α y β.

PROBLEMAS

10.1 Calcule el ángulo que forma el vector de espín $\mathbf{S}$ con el eje z para un electrón con una función de espín α.

10.2 Compruebe que tomando las funciones de espín α y β como $\alpha(m_s) = \delta_{m_s,1/2}$ y $\beta(m_s) = \delta_{m_s,-1/2}$, se obtienen funciones que satisfacen las condiciones de ortonormalidad (10.11) y (10.12).

10.3 (a) Si se mide S_z para una partícula con número cuántico de espín s, ¿cuáles son los resultados posibles? (b) Si se mide S_x para una partícula con número cuántico de espín s, ¿cuáles son los resultados posibles? (c) En la interpretación del conjunto estadístico de la mecánica cuántica (Sección 7.9) todas las propiedades de una partícula tienen valores precisos en cualquier instante de tiempo. Considere la relación $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$ entre el módulo del espín de una partícula y sus componentes. Para cada uno de los siguientes valores del número cuántico de espín, $s = \frac{1}{2}$, $s = 1$ y $s = \frac{3}{2}$, examine si puede cumplirse la relación $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$, teniendo las cuatro cantidades S^2, S_x, S_y y S_z valores observables simultáneamente de forma experimental.

10.4 (a) Demuestre que $\hat{P}_{12}$ conmuta con el Hamiltoniano para el átomo de litio. (b) Demuestre que $\hat{P}_{12}$ y $\hat{P}_{23}$ no conmutan entre sí. (c) Demuestre que $\hat{P}_{12}$ y $\hat{P}_{23}$ conmutan cuando se aplican a funciones antisimétricas.

10.5 Demuestre que $\hat{P}_{12}$ es hermítico.

10.6 ¿Cuales de las siguientes funciones son: (a) simétricas, (b) antisimétricas? (1) $f(1)g(2)\alpha(1)\alpha(2)$; (2) $f(1)f(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$; (3) $f(1)f(2)f(3)\beta(1)\beta(2)\beta(3)$; (4) $e^{\;a(r_1\;\;r_2)}$; (5) $[f(1)g(2) - g(1)f(2)]$ $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$; (6) $r_{12}^2 e^{-a(r_1+r_2)}$.

10.7 Explique por qué la función $Ne^{-cr_1}e^{-cr_2}(r_1 - r_2)$ no debería usarse como función de prueba para el estado fundamental del átomo de helio.

10.8 Si los electrones tuviesen espín cero, ¿cuáles serían las funciones de onda de orden cero (despreciando las repulsiones interelectrónicas) para el estado fundamental y el primer estado excitado del litio?

10.9 El operador antisimetrización $\hat{A}$ se define como el operador que antisimetriza una producto de n funciones electrónicas y las multiplica por $(n!)^{-1/2}$. Para $n - 2$,

$$\hat{A}f(1)g(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} f(1) & g(1) \\ f(2) & g(2) \end{vmatrix}$$

(a) Para $n = 2$, exprese $\hat{A}$ en términos de $\hat{P}_{12}$. (b) Para $n = 3$, exprese $\hat{A}$ en términos de $\hat{P}_{12}$, $\hat{P}_{13}$ y $\hat{P}_{23}$.

10.10 Un *permanente* se define como el desarrollo de un determinante con todos los términos positivos. Así, el permanente de segundo orden es

$$\begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix}^{+} = ad + bc$$

¿Cabe pensar en utilizar permanentes en mecánica cuántica?

10.11 Use los teoremas sobre determinantes para demostrar que tomando los espín-orbitales del litio en un determinante de Slater como $1s\alpha$, $1s\beta$, y $1s(c_1\alpha + c_2\beta)$, donde c_1 y c_2 son constantes, se obtiene una función de onda que es igual a cero.

10.12 Un muón tiene la misma carga y el mismo espín que un electrón, pero una masa más pesada. ¿Cuál sería la configuración del estado fundamental de un átomo de litio con dos electrones y un muón?

10.13 Deduzca la Ecuación (10.53) para $E^{(1)}$ del litio a partir de la (10.52).

10.14 Si hubiésemos usado, incorrectamente, la función no antisimétrica $1s(1)1s(2)2s(3)$ como función de onda de orden cero para el estado fundamental del litio, ¿qué expresión para $E^{(1)}$ hubiésemos obtenido?

10.15 Calcule el módulo del momento magnético de espín de un electrón.

10.16 (a) Utilice la Ecuación (6.131) para obtener la expresión para los niveles de energía del momento magnético de espín electrónico $\mathbf{m}_S$ en un campo magnético aplicado $\mathbf{B}$. (b) Calcule la frecuencia de absorción RSE de un electrón en un campo magnético de 1.00 T. (c) Calcule la frecuencia de absorción RMN de un protón (núcleo ^{1}H) en un campo magnético de 1.00 T.

10.17 Compruebe las Ecuaciones (10.67) y (10.71).

10.18 (a) Si se mide la componente S_x de un electrón, ¿qué valores posibles podemos obtener? (b) Las funciones α y β forman un conjunto completo, de modo que cualquier función de espín monoelectrónica

puede escribirse como una combinación lineal de ellas. Utilice las Ecuaciones (10.70) y (10.71) para construir dos funciones propias normalizadas de $\hat{S}_x$ con valores propios $+\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$. (c) Suponga que una medida de S_z para un electrón da el valor $+\frac{1}{2}\hbar$; si se realiza una medida de S_x, calcule la probabilidad de cada uno de los resultados posibles. (d) Haga lo mismo que en (b) para $\hat{S}_y$ en lugar de $\hat{S}_x$. En el experimento de Stern-Gerlach, se hace pasar un haz de partículas a través de un campo magnético homogéneo. Este campo separa el haz en varios haces con partículas, cada uno de ellos con una componente diferente del momento dipolar magnético en la dirección del campo. Por ejemplo, un haz de átomos de sodio en su estado fundamental se separa en dos haces, correspondientes a las dos posibles orientaciones del espín del electrón de valencia. (Esto es, despreciando el efecto del espín nuclear; para una discusión completa, *véase* H. Kopfermann, *Nuclear Moments*, Academic Press, 1958, pág. 42-51.) El Problema 10.18c corresponde al montaje de un aparato Stern-Gerlach con el campo en la dirección z, haciendo a continuación que al haz $+\frac{1}{2}\hbar$ que sale de este aparato entre en otro similar con el campo en la dirección x.

10.19 Demuestre que α y β son funciones propias de $\hat{S}_x^2$ (pero no de $\hat{S}_x$).

10.20 Sea Y_{jm} la función propia *normalizada* de los operadores momento angular generalizados (Sección 5.4) $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$:

$$\hat{M}^2 Y_{jm} = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm}, \qquad \hat{M}_z Y_{jm} = m\hbar Y_{jm}$$

Según lo visto en la Sección 5.4, el efecto de $\hat{M}_+$ sobre Y_{jm} es aumentar el valor propio de $\hat{M}_z$ en $\hbar$:

$$\hat{M}_+ Y_{jm} = A Y_{j,m+1}$$

donde A es una constante. Utilice el procedimiento que condujo a las Ecuaciones (10.66) y (10.67) para demostrar que

$$\hat{M}_+ Y_{jm} = [j(j+1) - m(m+1)]^{1/2}\hbar Y_{j,m+1} \tag{10.72}$$
$$\hat{M}_- Y_{jm} = [j(j+1) - m(m-1)]^{1/2}\hbar Y_{j,m-1} \tag{10.73}$$

(b) Demuestre que estas dos ecuaciones son consistentes con las Ecuaciones (10.66) y (10.67). (c) Para $\mathbf{M} = \mathbf{L}$, la función Y_{jm} es un armónico esférico $Y_l^m(\theta, \phi)$. Compruebe la Ecuación (10.72) directamente para $l = 2$ y $m = -1$. [Realmente, por consistencia con la elección de la fase de las Ecuaciones (10.72) y (10.73), debemos añadir el factor $(-i)^{m+|m|}$ a la definición (5.107) de los armónicos esféricos; esto introduce un signo menos para los valores positivos impares de m.]

10.21 Las funciones propias α y β del operador hermítico $\hat{S}_z$ forman un conjunto ortonormal completo, y cualquier función de espín monoelectrónica puede escribirse como $c_1\alpha + c_2\beta$. Vimos en la Sección 7.10 que las funciones pueden representarse como vectores columna, y los operadores como matrices cuadradas. Para la representación que utiliza a α y β como funciones de base, (a) escriba los vectores columna que corresponden a las funciones α, β y $c_1\alpha + c_2\beta$; (b) use los resultados de la Sección 10.10 para demostrar que las matrices que corresponden a los operadores $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$, $\hat{S}_z$ y $\hat{S}^2$ son

$$\mathbf{S}_x = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{S}_y = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{S}_z = \tfrac{1}{2}\hbar\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{S}^2 = \tfrac{1}{4}\hbar\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

(c) Compruebe que las matrices de (b) satisfacen $\mathbf{S}_x\mathbf{S}_y - \mathbf{S}_y\mathbf{S}_x = i\hbar\mathbf{S}_z$ [Ecuación (10.2)]. (d) Obtenga los valores propios y los vectores propios de la matriz $\mathbf{S}_x$. Compare los resultados con los del Problema 10.18.

10.22 ¿Verdadero o falso? (a) Los valores permitidos del número cuántico s de un electrón son $-\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$. (b) El módulo de la componente S_z del momento angular de espín de una partícula con espín diferente de cero debe ser siempre menor que el módulo $|\mathbf{S}|$ del momento angular de espín. (c) Para todos los sistemas de dos electrones, el factor de espín en la función de onda debe ser antisimétrico. (d) Para todos los sistemas de varios fermiones, el intercambio de los símbolos que denotan a dos fermiones en la función de onda supone la multiplicación de esta última por -1. (e) Un átomo de ^{79}Br es un bosón. (f) Un átomo de ^{3}He es un fermión. (g) El momento magnético de un núcleo es mucho menor que el momento magnético de un electrón.

CAPÍTULO 11

Átomos polielectrónicos

11.1 EL MÉTODO DEL CAMPO AUTOCONSISTENTE DE HARTREE-FOCK

Para el átomo de hidrógeno, se conoce la función de onda exacta. Para los átomos de helio y de litio, se han calculado funciones de onda muy precisas, incluyendo distancias interelectrónicas en las funciones variacionales. Para átomos con números atómicos más elevados, el mejor procedimiento para obtener una buena función de onda consiste en determinar, en primer lugar, una función de onda aproximada empleando el método de Hartree-Fock, que describiremos en esta sección. El método de Hartree-Fock es el punto de partida para la utilización de orbitales atómicos y moleculares en sistemas polielectrónicos.

El operador hamiltoniano para un átomo con n electrones es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{e'^2}{r_{ij}} \tag{11.1}$$

donde suponemos que el núcleo es una masa puntual infinitamente pesada (Sección 6.6). La primera suma en la Ecuación (11.1) contiene los operadores energía cinética para los n electrones. La segunda suma es la energía potencial (6.58) para las atracciones entre los electrones y el núcleo de carga Ze' (para un átomo neutro, $Z = n$). La última suma es la energía potencial para las repulsiones interelectrónicas; la restricción $j > i$ evita contar dos veces la misma repulsión interelectrónica, y excluye los términos del tipo e'^2/r_{ii}. El Hamiltoniano (11.1) no esta completo, ya que le faltan, entre otras, las interacciones espín-órbita. Los términos omitidos son, generalmente, pequeños, y se considerarán en las Secciones 11.6 y 11.7.

El método SCF de Hartree. La ecuación de Schrödinger para el átomo no es separable, debido a los términos de repulsión interelectrónica e'^2/r_{ij}. Recordando el tratamiento de perturbaciones del helio (Sección 9.3), podemos obtener una función de onda de orden cero despreciando estas repulsiones. La ecuación de Schrödinger se separa entonces en n ecuaciones hidrogenoides monoelectrónicas, y la función de onda de orden cero es el producto de n orbitales hidrogenoides (monoelectrónicos):

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1)f_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\cdots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \tag{11.2}$$

donde los orbitales hidrogenoides son

$$f = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi) \tag{11.3}$$

Para el estado fundamental de un átomo, rellenamos cada uno de los orbitales más bajos con dos electrones de espín opuesto, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, obteniendo así la configuración del estado fundamental. Pese a que la función de onda aproximada (11.2) es útil cualitativamente, deja mucho que desear en cuanto a precisón cuantitativa. Una razón de ello es que todos los orbitales emplean la carga nuclear total Z. De los tratamientos variacionales realizados para el helio y el litio, sabemos que se obtiene una aproximación mejor usando números atómicos efectivos diferentes para los distintos orbitales, con el fin de tener en cuenta el apantallamiento de los electrones. La utilización de números atómicos efectivos da lugar a un mejora considerable, pero todavía estamos lejos de conseguir una función de onda precisa. La siguiente etapa es usar una función variacional que tenga la misma forma que la (11.2), pero sin que esté restringida al orbital hidrogenoide o cualquier otra forma particular. Así pues, tomamos

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1)g_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \tag{11.4}$$

y buscamos las funciones $g_1, g_2, \ldots, g_n$ que minimizan la integral variacional $\int \phi^* \hat{H} \phi dv / \int \phi^* \phi dv$. Nuestra tarea es más difícil que la de los cálculos variacionales anteriores, donde escogíamos una función variacional de prueba que incluía algunos parámetros, y variábamos entonces los *parámetros*. En la Ecuación (11.4) debemos variar las ***funciones*** g_i. [Después de encontrar las mejores funciones posibles g_i, la Ecuación (11.4) sigue siendo todavía una función de onda aproximada. La ecuación de Schrödinger polielectrónica no es separable, de modo que la función de onda correcta no puede escribirse como producto de n funciones monoelectrónicas.]

Para simplificar, aproximamos los mejores orbitales atómicos posibles por orbitales dados, por el producto de un factor radial por un armónico esférico:

$$g_i = h_i(r_i)Y_{m_i}^{l_i}(\theta_i, \phi_i) \tag{11.5}$$

Esta aproximación se emplea generalmente en cálculos atómicos.

El procedimiento para calcular las funciones g_i fué introducido por Hartree en 1928, y se denomina ***método del campo autoconsistente (SCF) de Hartree.*** Hartree llegó al procedimiento SCF por medio de argumentos físicos intuitivos. La demostración de que el procedimiento de Hartree proporciona la mejor función variacional posible de la forma (11.4) fue dada por Slater y por Fock en 1930. [Para la demostración y una revisión del método SCF, *véase* S.M. Blinder, *Am. J. Phys.* **33**, 431 (1965).]

El procedimiento de Hartree es el siguiente. En primer lugar, escogemos una función de onda en forma de producto

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1)s_2(r_2, \theta_2, \phi_2)\cdots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \tag{11.6}$$

donde cada función s_i es una función normalizada de r que va multiplicada por un armónico esférico. Una elección razonable para ϕ_0 sería un producto de orbitales hidrogenoides con números atómicos efectivos. Para la función (11.6), la densidad de probabilidad del electrón i es $|s_i|^2$. Centremos nuestra atención en el electrón 1, y consideremos a los electrones $2, 3, \ldots, n$ como si formaran una distribución estática de carga eléctrica a través de la cual se mueve el electrón 1. Lo que estamos haciendo de este modo es promediar las interacciones instantáneas entre el electrón 1 y los demás electrones. La energía potencial de interacción entre las cargas puntuales Q_1 y Q_2 es $V_{12} = Q_1'Q_2'/r_{12} = Q_1'Q_2'/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$ [Ecuaciones (6.58) y (1.38)]. Tomamos ahora Q_2 y la esparcimos hasta obtener una distribución continua de carga, de forma que ρ_2 sea la correspondiente densidad de carga, o carga por unidad de volumen. La carga infinitesimal que hay en el volumen infinitesimal dv_2 es $\rho_2 dv_2$, y, sumando las interacciones entre Q_1 y los elementos infinitesimales de carga, tenemos

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho_2}{r_{12}}\, dv_2$$

Para el electrón 2 (con carga $-e$), la densidad de carga de la hipotética nube de carga viene dada por $\rho_2 = -e|s_2|^2$, y para el electrón 1 $Q_1 = -e$. Por tanto,

$$V_{12} = e'^2 \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} \, dv_2$$

donde $e'^2 = e^2/4\pi\varepsilon_0$. Sumando las interacciones con los otros electrones, tenemos

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^{n} e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} \, dv_j$$

La energía potencial de interacción entre el electrón 1 y los restantes electrones y el núcleo es entonces

$$V_1(r_1\, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^{n} e'^2 \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} \, dv_j - \frac{Ze'^2}{r_1} \tag{11.7}$$

Vamos a hacer ahora una aproximación adicional, aparte de suponer que la función de onda es un producto de orbitales monoelectrónicos. Suponemos que el potencial efectivo que actúa sobre un electrón en un átomo puede aproximarse adecuadamente mediante una función que depende solamente de r. Puede demostrarse que esta ***aproximación del campo central*** es, en general, válida. Promediamos, por tanto, $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ sobre los ángulos, para obtener una energía potencial que depende sólo de r_1:

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \operatorname{sen} \theta_1 \, d\theta_1 \, d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \operatorname{sen} \theta \, d\theta \, d\phi} \tag{11.8}$$

Ahora, usamos $V_1(r_1)$ como energía potencial en la ecuación de Schrödinger monoelectrónica,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1) \right] t_1(1) = \varepsilon_1 t_1(1) \tag{11.9}$$

y resolvemos esta ecuación para obtener $t_1(1)$, que será un orbital mejorado para el electrón 1. En la Ecuación (11.9), ε_1 es la energía del orbital del electrón 1 en esta etapa de la aproximación. Puesto que la energía potencial en la Ecuación (11.9) es esféricamente simétrica, el factor angular de $t_1(1)$ es un armónico esférico caracterizado por los números cuánticos l_1 y m_1 (Sección 6.1). El factor radial $R(r_1)$ de la función t_1 viene dado por la solución de una ecuación de Schrödinger unidimensional de la forma (6.17). Obtenemos un conjunto de soluciones $R(r_1)$, donde el número de nodos k comprendidos entre los puntos límite ($r = 0$ e ∞) comienza valiendo cero para la energía más baja, y aumenta en 1 para cada energía superior (Sección 4.2). Ahora ***definimos*** el número cuántico n como $n = l + 1 + k$, donde $k = 0, 1, 2, \ldots$ De este modo, tenemos orbitales $1s, 2s, 2p$, y así sucesivamente (con energías orbitales ε que aumentan con n), al igual que en los átomos hidrogenoides, y el número de nodos interiores radiales ($n - l - 1$) es el mismo que en los átomos hidrogenoides (Sección 6.6). Sin embargo, puesto que $V_1(r_1)$ no es un potencial de Coulomb simple, el factor radial $R(r_1)$ no es una función hidrogenoide. Del conjunto de soluciones $R(r_1)$, tomamos la que corresponde al orbital que estamos mejorando. Por ejemplo, si el electrón 1 es un electrón $1s$ de la configuración $1s^2 2s^2$ del berilio, entonces $V_1(r_1)$ se calcula a partir de los orbitales elegidos para un electrón $1s$ y dos electrones $2s$, y utilizamos la solución radial de (11.9) con $k = 0$ para obtener un orbital $1s$ mejorado.

Consideremos ahora el electrón 2, al que suponemos moviéndose en una nube de carga de densidad

$$-e[|t_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \cdots + |s_n(n)|^2]$$

debida a los demás electrones. Calculamos la energía potencial efectiva $V_2(r_2)$ y resolvemos la ecuación de Schrödinger monoelectrónica del electrón 2 para obtener un orbital mejorado $t_2(2)$. Continuamos este proceso hasta obtener un conjunto de orbitales mejorados para los n electrones. Entonces, volvemos al electrón 1 y repetimos el proceso. Continuamos calculando orbitales mejorados hasta que no haya ningún cambio entre dos iteraciones sucesivas. El conjunto final de orbitales proporciona la función de onda del campo autoconsistente de Hartree.

¿Cómo obtenemos la energía del átomo en la aproximación SCF? Parece natural tomar la suma de las energías orbitales de los electrones, $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n$, pero esto es incorrecto. Al calcular la energía orbital ε_1 resolvemos iterativamente la ecuación de Schrödinger monoelectrónica (11.9). La energía potencial en (11.9) incluye, como promedio, la energía de las repulsiones entre los electrones 1 y 2, 1 y 3,..., 1 y n. Cuando calculamos ε_2, resolvemos una ecuación de Schrödinger monoelectrónica cuya energía potencial incluye las repulsiones entre los electrones 2 y 1, 2 y 3,..., 2 y n. Si tomamos $\sum_i \varepsilon_i$, estamos contando cada repulsión interelectrónica dos veces. Para obtener correctamente la energía total E del átomo, debemos tomar

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \quad \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} \iint \frac{e'^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{r_{ij}} \, dv_i \, dv_j$$

$$E = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i - \sum_{i} \sum_{j>i} J_{ij} \tag{11.10}$$

donde hemos restado las repulsiones promediadas de los electrones de la suma de las energías orbitales, y donde hemos usado la notación J_{ij} para las integrales de Coulomb [Ecuación (9.100)].

El conjunto de orbitales correspondientes a un número cuántico principal dado, n, constituye una ***capa***. Las capas $n = 1, 2, 3, \ldots$ son las capas $K, L, M, \ldots$, respectivamente. Los orbitales pertenecientes a una pareja de números cuánticos n y l dados constituyen una ***subcapa***. Consideremos la suma de las densidades de probabilidad de Hartree para los electrones de una subcapa completa. Usando la Ecuación (11.5), tenemos

$$2 \sum_{m=-l}^{l} |h_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = 2|h_{n,l}(r)|^2 \sum_{m=-l}^{l} |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 \tag{11.11}$$

donde el factor 2 proviene del par de electrones de cada orbital. El teorema de la suma de los armónicos esféricos (*Merzbacher*, Sección 9.7) muestra que la suma del término del segundo miembro de la Ecuación (11.11) es igual a $(2l + 1)/4\pi$. Por tanto, la suma de las densidades de probabilidad es $[(2l + 1)/2\pi]|h_{n,l}(r)|^2$, que es independiente de los ángulos. Una subcapa cerrada tiene, pues, una densidad de probabilidad esféricamente simétrica, resultado que se denomina *teorema de Unsöld*. Para un subcapa semillena omitimos el factor 2 de la Ecuación (11.11), y obtenemos, también, una densidad de probabilidad esféricamente simétrica.

El método SCF de Hartree-Fock. El lector atento se habrá dado cuenta de que hay algo fundamentalmente incorrecto en la función de onda producto de Hartree dada por la Ecuación (11.4). Aunque hemos prestado cierta atención al espín y al principio de Pauli, no colocando más de dos electrones en cada orbital espacial, cualquier aproximación a la función de onda correcta debe incluir explícitamente el espín, y debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones (Capítulo 10). Por tanto, en lugar de orbitales espaciales debemos usar espín-orbitales, y debemos tomar una combinación lineal antisimétrica de productos de espín-orbitales. Esto lo indicó Fock (y Slater) en 1930, y el cálculo SCF que utiliza espín-orbitales antisimetrizados de denomina ***cálculo de Hartree-Fock***. Hemos visto que un determinante de Slater de espín-orbitales proporciona

la antisimetría requerida. Por ejemplo, para llevar a cabo un cálculo de Hartree-Fock del estado fundamental del litio, comenzamos con la función (10.56), donde f y g son aproximaciones a los orbitales $1s$ y $2s$, y realizamos entonces el proceso iterativo SCF hasta que las funciones f y g no mejoren más. Esto proporciona la función de onda de Hartree-Fock del estado fundamental del litio.

Las ecuaciones diferenciales para calcular los orbitales de Hartree-Fock tienen la misma forma general que la dada en la Ecuación (11.9):

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i, \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{11.12}$$

donde u_i es el i-ésimo espín-orbital, el operador $\hat{F}$, llamado ***operador de Fock*** (o ***de Hartree-Fock***), es el Hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo, y el valor propio ε_i es la ***energía orbital*** del espín-orbital i. El operador de Hartree-Fock $\hat{F}$ tiene términos adicionales, comparado con el Hamiltoniano de Hartree efectivo dado por los términos entre corchetes de la Ecuación (11.9). La expresión de Hartree-Fock para la energía total del átomo contiene integrales de intercambio K_{ij}, además de las integrales de Coulomb que aparecen en la expresión de Hartree (11.10). *Véase* la Sección 13.16. [En realidad, la Ecuación (11.12) es válida solamente cuando la función de onda de Hartree-Fock puede escribirse como un determinante de Slater simple, como ocurre para átomos de subcapa cerrada y átomos con un único electrón fuera de las subcapas cerradas. Cuando la función de onda de Hartree-Fock contiene más de un determinante de Slater, las ecuaciones de Hartree-Fock son más complicadas que la (11.12).]

Puede demostrarse que las energías orbitales ε_i de las Ecuaciones de Hartree-Fock (11.12) son buenas aproximaciones al negativo de la energía necesaria para ionizar un átomo de subcapa cerrada arrancando un electrón del espín-orbital i (teorema de Koopmans; Sección 15.6).

Originalmente, los cálculos atómicos de Hartree-Fock se hicieron usando métodos numéricos para resolver las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock (11.12), y los orbitales resultantes se daban como tablas de las funciones radiales para diferentes valores de r. [El método de Numerov (Secciones 4.4 y 6.9) puede usarse para resolver las ecuaciones radiales de Hartree-Fock que dan los factores radiales de los orbitales de Hartree-Fock; los factores angulares son los armónicos esféricos. *Véase* D.R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*, Wiley, 1957; C. Froese Fischer, *The Hartree-Fock Method for Atoms*, Wiley, 1977.]

En 1951, Roothaan propuso representar los orbitales de Hartree-Fock como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones conocidas, llamadas ***funciones de base***. Así, para el litio, escribiríamos los orbitales espaciales $1s$ y $2s$ de Hartree-Fock como

$$f = \sum_i b_i \chi_i, \qquad g = \sum_i c_i \chi_i \tag{11.13}$$

donde las funciones χ_i son un conjunto completo de funciones, y donde las constantes b_i y c_i son los coeficientes de los desarrollos que se obtienen mediante el procedimiento iterativo SCF. Puesto que las funciones χ_i (chi i) forman un conjunto completo, estos desarrollos són válidos. El método de Roothaan permite obtener la función de onda de Hartree-Fock usando el álgebra matricial (*véase* Sección 13.16 para los detalles), y puede implementarse fácilmente en un computador. Este método se usa con frecuencia para calcular funciones de onda de Hartree-Fock atómicas, y casi siempre para calcular funciones de onda de Hartree-Fock moleculares.

Un conjunto de funciones de base comúnmente utilizado en cálculos de Hartree-Fock atómicos es el de los ***orbitales de tipo Slater*** (STO), cuya forma normalizada es

$$\frac{(2\zeta/a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta,\, \phi) \tag{11.14}$$

El conjunto de todas estas funciones con n, l y m enteros y valores positivos de ζ, es un conjunto completo. El parámetro ζ se denomina ***exponente orbital***. Para obtener una representación verdaderamente precisa de los orbitales de Hartree-Fock, deberíamos incluir en los desarrollos un número infinito de orbitales de Slater. En la práctica, pueden obtenerse resultados muy buenos usando solamente unos cuantos orbitales de Slater juiciosamente elegidos. (Otra posibilidad es utilizar funciones de base de tipo gaussiano; *véase* Sección 15.4.)

Clementi y Roetti realizaron cálculos de Hartree-Fock para el estado fundamental y algunos estados excitados de los primeros 54 elementos de la Tabla Periódica [E. Clementi y C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**, 177 (1974); Bunge y colaboradores han recalculado estas funciones de onda: C. Bunge et al., *At. Data Nucl. Data Tables*, **53**, 113 (1993); *Phys. Rev. A*, **46**, 3691 (1992); estas funciones de onda pueden localizarse en ftp://ccl.osc.edu/pub/chemistry/data/atomic-RHF-wavefunctions/tables]. Por ejemplo, consideremos la función de onda del estado fundamental del helio, que tiene la forma [*véase* la Ecuación (10.41)]

$$f(1)f(2)\cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

Clementi y Roetti expresaron la función f del orbital $1s$ como la siguiente combinación lineal de cinco orbitales $1s$ de tipo Slater:

$$f=\pi^{-1/2}\sum_{i=1}^{5}c_i\left(\frac{\zeta_i}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\zeta_i r/a_0}$$

donde los coeficientes del desarrollo c_i son $c_1=0.76838$, $c_2=0.22346$, $c_3=0.04082$, $c_4=-0.00994$ y $c_5=0.00230$, y donde los exponentes orbitales ζ_i son $\zeta_1=1.41714$, $\zeta_2=2.37682$, $\zeta_3=4.39628$, $\zeta_4=6.52699$ y $\zeta_5=7.91252$ [Nótese que el término mayor del desarrollo tiene un exponente orbital que es similar al exponente orbital (9.65) de la función de prueba simple (9.58).] La energía de Hartree-Fock es de -77.9 eV, comparada con la energía exacta no relativista: -79.0 eV. La energía que se obtuvo para el orbital $1s$ correspondiente a f fue de -25.0 eV, comparada con la energía de ionización experimental del helio de 24.6 eV.

Para el estado fundamental del litio, Clementi y Roetti usaron un conjunto de base formado por dos STO $1s$ (con diferentes exponentes orbitales) y cuatro STO $2s$ (con diferentes exponentes orbitales). Los orbitales $1s$ y $2s$ de Hartree Fock del litio se expresaron cada uno como una combinación lineal de esas seis funciones de base. La energía de Hartree-Fock es de -202.3 eV, comparada con la energía exacta de -203.5 eV.

Las densidades electrónicas calculadas usando funciones de onda de Hartree-Fock son bastante precisas. En la Figura 11.1 se compara la función de distribución radial del argón (obtenida integrando la densidad electrónica sobre los ángulos θ y ϕ, y multiplicando el resultado por r^2), calculada mediante el método de Hartree-Fock con la función de distribución radial experimental obtenida mediante difracción de electrones. (Recordemos que, según hemos visto en la Sección 6.6, la función de distribución radial es proporcional a la probabilidad de encontrar un electrón en una capa esférica delgada a la distancia r del núcleo.) Nótese la estructura de capas electrónicas que se pone de manifiesto en la Figura 11.1. La elevada carga nuclear del ${}_{18}Ar$ hace que la distancia media de los electrones $1s$ al núcleo sea mucho más pequeña que en el H o el He. Así pues, sólo hay un aumento moderado del tamaño atómico conforme descendemos en un determinado grupo de la Tabla Periódica. Los cálculos muestran que el radio atómico, calculado como el de una esfera que contiene el 98% de la densidad de probabilidad electrónica de Hartree-Fock, concuerda bien con el radio de van der Waals determinado empíricamente. [*Véase* C.W. Kammeyer y D.R. Whitman, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4419 (1972).]

Aunque la función de distribución radial de un átomo muestra una estructura de capas, la densidad de probabilidad electrónica integrada sobre los ángulos y representada frente a r no

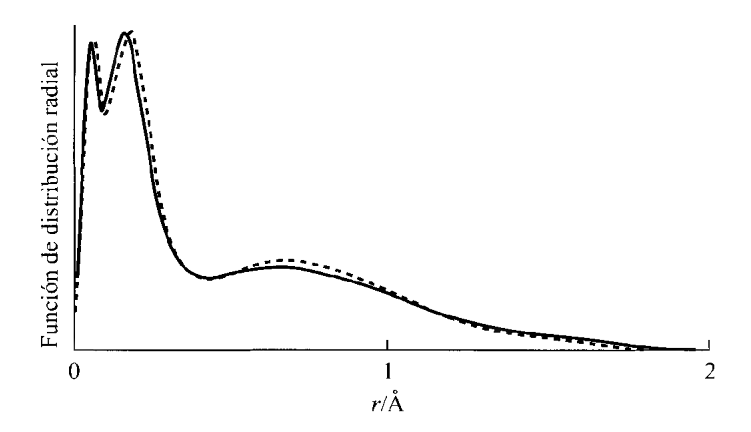


FIGURA 11.1 Función de distribución radial del argón en función de r. La línea de trazos es el resultado de un cálculo Hartree-Fock. La línea continua es el resultado de los datos de difracción de electrones. [De L.S. Bartell y L.O. Brockway, *Phys. Rev.*, **90**, 833 (1953). Utilizado con permiso].

oscila. Para átomo en su estado fundamental, esta densidad de probabilidad tiene un máximo en el núcleo (debido a los electrones s), y disminuye continuamente conforme aumenta r. De un modo similar, en las moléculas, los máximos de densidad de probabilidad electrónica aparecen generalmente en el núcleo; *véase*, por ejemplo, la Figura 13.7. [para una discusión más amplia, *véase* H. Weinstein, P. Politzer y S. Srebnik, *Theor. Chim. Acta*, **38**, 159 (1975).]

Una descripción precisa de un orbital atómico polielectrónico (OA) requiere una combinación lineal de varios orbitales de tipo Slater. Para cálculos aproximados, es conveniente emplear aproximaciones sencillas para los OA. Podríamos emplear orbitales hidrogenoides con cargas nucleares efectivas, pero Slater sugirió un método todavía más sencillo, que consiste en aproximar un OA mediante una función sencilla de la forma (11.14), tomando el exponente orbital ζ como

$$\zeta = (Z - s)/n \tag{11.15}$$

donde Z es el número atómico, n es el número cuántico principal del orbital, y s es una constante de apantallamiento que se calcula usando una serie de reglas (*véase* Problema 15.79). Un orbital de Slater reemplaza el polinomio en r del orbital hidrogenoide por una potencia sencilla de r. Debido a ello, un orbital de Slater no tiene el número apropiado de nodos radiales, y no representa bien la parte interna de un orbital.

Los cálculos de Hartree-Fock SCF de átomos polielectrónicos requieren un esfuerzo computacional considerable. Hartree hizo varios cálculos SCF en los años 30, cuando los computadores electrónicos todavía no existían. Afortunadamente el padre de Hartree, un ingeniero jubilado, tomó el cálculo numérico como un hobby y ayudó a su hijo. En la actualidad, los computadores han reemplazado al padre de Hartree.

11.2 ORBITALES Y TABLA PERIÓDICA

El concepto de orbital y el principio de exclusión de Pauli nos permiten comprender la Tabla Periódica de los elementos. Un orbital es una función de onda espacial monoelectrónica. Hemos

usado orbitales para obtener funciones de onda aproximadas de átomos polielectrónicos , escribiendo la función de onda como un determinante de Slater de espín-orbitales de un solo electrón. En la aproximación más tosca, despreciamos las repulsiones interelectrónicas y obtenemos orbitales hidrogenoides. Los mejores orbitales posibles son las funciones SCF de Hartree-Fock. La Tabla Periódica se construye colocando electrones es estos orbitales, pudiendo cada uno de ellos contener un par de electrones con signo opuesto.

Latter [R. Latter, *Phys. Rev.*, **99**, 510 (1955)] calculó energías orbitales aproximadas para los átomos de la Tabla Periódica, reemplazando la complicada expresión para la energía potencial de Hartree-Fock, en las ecuaciones radiales de Hartree-Fock, por una función mucho más sencilla obtenida del método de Thomas-Fermi-Dirac. Este método utiliza ideas de la mecánica estadística para obtener aproximaciones a las funciones de energía potencial efectivas para el electrón, así como para la función densidad electrónica en un átomo (*Bethe y Jackiw*, Capitulo 5). En la Figura 11.2 se muestran las energías orbitales calculadas por Latter para los estados fundamentales de los átomos neutros. Estas energías OA concuerdan muy bien tanto con las energías orbitales de Hartree-Fock, como con las medidas experimentalmente (*véase* J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, 2 ed., McGraw-Hill, 1968, páginas 146, 147, 325, 326).

Las energías orbitales cambian con el número atómico Z. Al aumentar Z, la energía orbital disminuye, debido a la atracción creciente entre los núcleos y los electrones. Esta disminución es más rápida para los orbitales internos, que están menos apantallados del núcleo.

Para $Z > 1$, los orbitales con el mismo valor de n pero distinto valor de l tienen diferentes energías. Por ejemplo, para las energías orbitales con $n = 3$, tenemos $\varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{3d}$ para $Z > 1$. El desdoblamiento de estos niveles, que están degenerados en el átomo de hidrógeno, se debe a las repulsiones interelectrónicas. (Recuérdese el tratamiento perturbativo del helio realizado en la Sección 9.7.) En el límite $Z \to \infty$, los orbitales con el mismo valor de n vuelven a estar degenerados, ya que las repulsiones electrónicas se hacen insignificantes en comparación con las atracciones electrón-núcleo.

Las posiciones relativas de ciertos orbitales cambian con Z. Así, en el hidrógeno, el orbital $3d$ cae por debajo del orbital $4s$, pero para valores de Z comprendidos entre 7 y 20, el orbital $4s$ está por debajo del $3d$. Para valores grandes de Z, el orbital $3d$ está de nuevo por debajo. Para $Z = 19$, el orbital $4s$ está por debajo; por eso, la configuración del estado fundamental del $_{19}$K es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. Recordemos que los orbitales s son más penetrantes que los orbitales p y d. Esto permite que el orbital $4s$ esté por debajo del orbital $3d$ para algunos valores de Z. Nótese la caída repentina de la energía de los orbitales $3d$, que comienza en $Z = 21$, cuando empiezan a rellenarse estos orbitales. Los electrones de los orbitales $3d$ no se apantallan muy bien entre sí, y de ahí la súbita caída de sus energías. Similares caídas ocurren también para otros orbitales.

Para intentar explicar las configuraciones electrónicas observadas de los elementos de transición y sus iones, Vanquickenborne y sus colaboradores calcularon las energías orbitales de Hartree-Fock de los orbitales $3d$ y $4s$ para átomos e iones con $Z = 1$ hasta $Z = 29$ [L.G. Vanquickenborne, K. Pierlot y D. Devoghel, *Inorg. Chem.*, **28**, 1805 (1989); *J. Chem. Educ.*, **71**, 469 (1994); *véase* también M.P. Melrose y E.R. Scerri, *J. Chem. Educ.*, **73**, 498 (1996)]. Surge aquí la complicación de que una configuración electrónica dada puede dar lugar a muchos estados. [Recordemos, por ejemplo, los diferentes estados de las configuraciones $1s2s$ y $1s2p$ del He (Secciones 9.7 y 10.4).] Para evitar esta complicación, Vanquickenborne y sus colaboradores calcularon orbitales de Hartree-Fock y energías orbitales, minimizando la energía media E_m de los estados de una configuración electrónica dada, en lugar de minimizar la energía de cada estado individual de la configuración. Los orbitales medios obtenidos difieren sólo ligeramente de los orbitales de Hartree-Fock correctos para un estado dado de una configuración.

Para los átomos $_1$H y $_{19}$K, Vanquickenborne y sus colaboradores calcularon la energía media del orbital $3d$, ε_{3d}, para la configuración electrónica en la que se quita un electrón del orbital

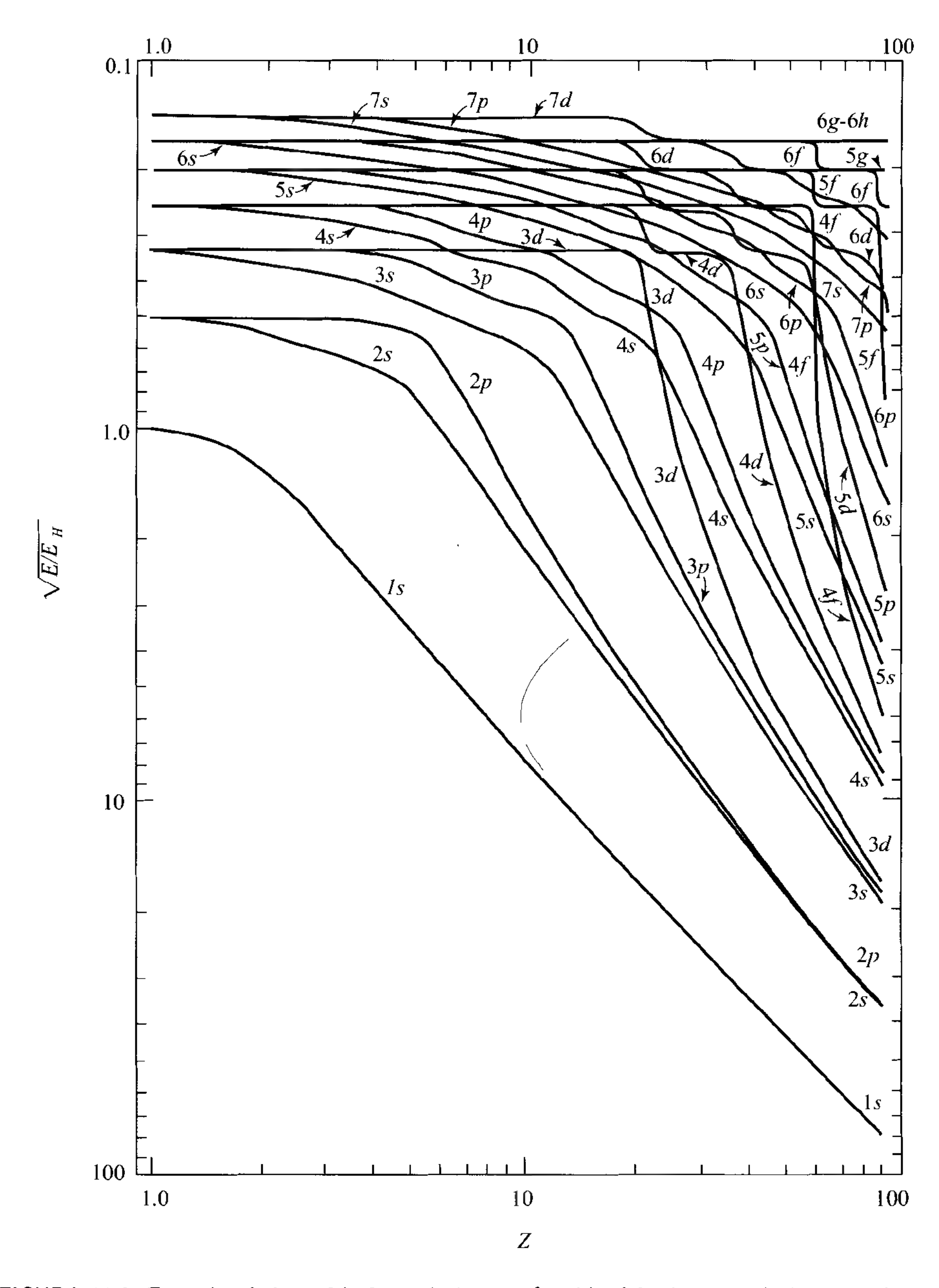


FIGURA 11.2 Energías de los orbitales atómicos en función del número atómico para átomos neutrales calculadas por Latter. [Figura redibujada por M. Kasha a partir de R. Latter, *Phys. Rev.*, **99**, 510 (1955). Usado con permiso.] Nótese la escala logarítmica. E_H es la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno, -13.6 eV.

ocupado más alto de la configuración electrónica del estado fundamental, y se pone en un orbital $3d$. También calcularon ε_{4s} para estos átomos de un modo similar. Encontraron así que $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$ para números atómicos $Z < 6$, y $\varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d}$ para Z entre 7 y 19, en átomos neutros, en concordancia

con los resultados de la Figura 11.2.

La Figura 11.2 no es adecuada para discutir los elementos de transición con un valor de Z desde 21 hasta 29, ya que da un único valor de la energía ε_{3d} para cada elemento, y esta energía (y la ε_{4s}) depende de los orbitales que estén ocupados para un átomo dado. Esto se debe a que el campo eléctrico que experimenta un electrón depende de los orbitales que estén ocupados. Vanquickenborne y sus colaboradores calcularon ε_{3d} y ε_{4s} para cada una de las configuraciones $\ldots 3d^n 4s^2, \ldots 3d^{n+1} 4s^1$, y $\ldots 3d^{n+2} 4s^0$, y encontraron que $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$ en todas ellas para los átomos neutros y los iones +1 y +2 de los elementos de transición ${}_{21}\text{Sc}$ hasta ${}_{29}\text{Cu}$ (que es del orden mostrado en la Figura 11.2).

Puesto que el orbital $3d$ está por debajo del $4s$ para Z superior a 20, podemos preguntarnos por qué la configuración del estado fundamental de, digamos, el ${}_{21}\text{Sc}$ es $\ldots 3d^1 4s^2$, en lugar de $\ldots 3d^3$. Aunque $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$ para cada una de estas configuraciones, esto no significa que la suma de las energías orbitales de la configuración $\ldots 3d^3$ sea más baja. Cuando un electrón cambia de un orbital $4s$ a uno $3d$, ε_{4s} y ε_{3d} aumentan. Una energía orbital dada se calcula resolviendo una ecuación monoelectrónica de Hartree-Fock que contiene términos de la energía potencial para las repulsiones promediadas entre el electrón en el orbital i y los restantes electrones del átomo, de modo que ε_i depende de los valores de esas repulsiones y, por tanto, de los orbitales que estén ocupados. Para la primera serie de elementos de transición, el orbital $4s$ es mucho más grande que el orbital $3d$. Por ejemplo, Vanquickenborne y sus colaboradores obtuvieron los siguientes valores de $\langle r \rangle$ para el Sc: $\langle r \rangle_{3d} = 0.89$ Å y $\langle r \rangle_{4s} = 2.09$ Å para la configuración $\ldots 3d^1 4s^2$, y $\langle r \rangle_{3d} = 1.11$ Å y $\langle r \rangle_{4s} = 2.29$ Å para la configuración $\ldots 3d^2 4s^1$. Debido a esta diferencia de tamaño, la repulsiones asociadas a los electrones $4s$ son sustancialmente menores que las repulsiones asociadas a los electrones $3d$, y tenemos $(4s, 4s) < (4s, 3d) < (3d, 3d)$, donde $(4s, 3d)$ denota la repulsión media entre un electrón distribuido sobre los orbitales $3d$ y un electrón en un orbital $4s$. (Estas repulsiones se expresan en términos de integrales de Coulomb e intercambio.) Cuando un electrón pasa de un orbital $4s$ a uno $3d$, el aumento de la repulsión interelectrónica debido a las anteriores desigualdades eleva las energías orbitales ε_{3d} y ε_{4s}. Por ejemplo, para el ${}_{21}\text{Sc}$, la configuración $\ldots 3d^1 4s^2$ tiene $\varepsilon_{3d} = -9.35$ eV y $\varepsilon_{4s} = -5.72$ eV, mientras que la configuración $\ldots 3d^2 4s^1$ tiene $\varepsilon_{3d} = -5.23$ eV y $\varepsilon_{4s} = -5.06$ eV. Para la configuración $\ldots 3d^1 4s^2$, la suma de las energías orbitales de los electrones de valencia es -9.35 eV $+ 2(-5.72$ eV$) = -20.79$ eV, mientras para la configuración $\ldots 3d^2 4s^1$, esta suma es $2(-5.23$ eV$) - 5.06$eV $= -15.52$ eV. Así pues, a pesar del hecho de que $\varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4s}$ para cada configuración, la transferencia de un electrón desde el orbital $4s$ al orbital $3d$ aumenta la suma de las energías orbitales de los electrones de valencia en el Sc. [Como vimos en la Ecuación (11.10) para el método de Hartree y veremos en la Sección 13.16 para el método de Hartree-Fock, las expresiones de Hartree y de Hartree-Fock para la energía de un átomo contienen términos adicionales a los de la suma de las energías orbitales, de modo que no basta con analizar la suma de las energías orbitales para averiguar qué configuración es la más estable.]

Para los iones +2 de los metales de transición, la reducción del apantallamiento hace que los electrones de valencia $3d$ y $4s$ perciban una carga nuclear efectiva Z_{ef} mayor que la que perciben los átomos neutros. Por analogía con la ecuación del átomo de hidrógeno $E = -(Z^2/n^2)(e'^2/2a)$ [Ecuación (6.94)], las energías orbitales ε_{3d} y ε_{4s} son, cada una de ellas, prácticamente proporcionales a Z_{ef}^2 y la diferencia de energía $\varepsilon_{4s} - \varepsilon_{3d}$ es prácticamente proporcional a Z_{ef}^2. La diferencia $\varepsilon_{4s} - \varepsilon_{3d}$ es, pues, mucho mayor en los iones de los metales de transición que en los átomos neutros. El aumento de la repulsión de los electrones de valencia no es ya suficiente para que la transferencia $4s$ a $3d$ sea energéticamente desfavorable, y los iones +2 tienen configuraciones del estado fundamental sin electrones $4s$.

La Figura 11.2 muestra que la separación que hay entre los orbitales ns y np es mucho menor que la que hay entre los orbitales np y nd, lo que da lugar al familiar octeto estable ns^2np^6.

El concepto de orbital es la base de la mayoría de las discusiones cualitativas de la química de los átomos y moléculas. El empleo de orbitales, sin embargo, es una aproximación. Para conseguir la función de onda correcta debemos ir más allá del determinante de Slater de espín-orbitales. Dos artículos que revisan el tema de los orbitales atómicos son: R.S. Berry, *J. Chem. Educ.*, **43**, 283 (1966); e I. Cohen y T. Bustard, *J. Chem. Educ.*, **43**, 187 (1966).

11.3 CORRELACIÓN ELECTRÓNICA

Las energías calculadas mediante del método de Hartree-Fock tienen un error típico de aproximadamente el $\frac{1}{2}\%$ para átomos ligeros. En términos absolutos esto no es mucho, pero para un químico es demasiado grande. Por ejemplo, la energía total del átomo de carbono es de unos -1000 eV, y un $\frac{1}{2}\%$ de este valor son 5 eV. Las energías de enlaces químicos son del orden de 5 eV. No es, pues, fiable calcular las energías de enlace como diferencias entre las energías molecular y atómica de Hartree-Fock, que tienen un error de varios eV para átomos ligeros. Hemos de buscar un modo de mejorar las funciones de onda y las energías de Hartree-Fock. (Nuestra discusión será aplicable tanto a átomos como a moléculas.)

Las funciones de onda SCF de Hartree-Fock tienen en cuenta las interacciones entre los electrones solamente de forma promediada. En realidad, debemos considerar las interacciones instantáneas entre los electrones. Como los electrones se repelen entre sí, tienden a alejarse unos de otros. Por ejemplo, en el helio, si un electrón está cerca del núcleo, en un determinado instante, es energéticamente más favorable que el otro electrón esté lejos del núcleo en ese mismo instante. A veces se habla de un *hueco de Coulomb*, que rodea a cada electrón en el átomo. Este hueco define una región en la que la probabilidad de encontrar a otro electrón es pequeña. Los movimientos de los electrones están correlacionados entre sí, de modo que hablamos de ***correlación electrónica***. Debemos encontrar un modo de introducir la correlación electrónica instantánea en la función de onda.

Ciertamente, las funciones de onda de Hartree-Fock contienen ya cierto grado de correlación electrónica instantánea. Una función de Hartree-Fock satisface el requisito de antisimetría del principio de Pauli, y, por tanto, la función se anula [Ecuación (10.20)] cuando dos electrones con el mismo espín tienen las mismas coordenadas espaciales. Para una función de Hartree-Fock hay poca probabilidad de encontrar electrones con el mismo espín en la misma región del espacio, lo que indica que una función de Hartree-Fock incluye alguna correlación de los movimientos de los electrones con el mismo espín. Esto hace que la energía de Hartree-Fock sea más baja que la de Hartree. A veces se hace referencia a un *hueco de Fermi* alrededor de cada electrón en una función de onda de Hartree-Fock, indicando, de este modo, una región en la que la probabilidad de encontrar otro electrón con el mismo espín es pequeña.

La ***energía de correlación*** E_{corr} es la diferencia entre la energía no relativista exacta $E_{\text{no rel}}$, y energía de Hartree-Fock (no relativista) E_{HF}:

$$E_{\text{corr}} \equiv E_{\text{no rel}} - E_{\text{HF}} \tag{11.16}$$

donde ambas, $E_{\text{no rel}}$ y E_{HF}, deberían incluir u omitir las correcciones del movimiento nuclear. Para el átomo de He, la energía de Hartree-Fock (no relativista) sin corrección nuclear es -2.86168(e'^2/a_0) [E. Clementi y C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**, 177 (1974)], y los cálculos variacionales (Sección 9.4) dan un valor de la energía no relativista exacta sin corrección para el movimiento nuclear de $-2.90372(e'^2/a_0)$. Por tanto, $E_{\text{corr,He}} = -2.90372(e'^2/a_0) + 2.86168(e'^2/a_0) = -0.04204(e'^2/a_0) = -1.14$ eV. Para átomos y moléculas en los que $E_{\text{no rel}}$ no puede calcularse de forma precisa, se combina la energía experimental con estimaciones de las correcciones relativista y del movimiento nuclear para obtener $E_{\text{no rel}}$. Para átomos neutros, $|E_{\text{corr}}|$ aumenta de forma aproximadamente lineal con el número n de electrones: $E_{\text{corr}} \approx -0.0170n^{1.31}(e'^2/a_0)$ [E. Clementi

y G. Corongiu, *Int. J. Quant. Chem.*, **62**, 571 (1997)]. El porcentage ($E_{\text{corr}}/E_{\text{no rel}}$) × 100% disminuye conforme aumenta el número atómico. Algunos valores son: 0.6% para Li, 0.4% para C, 0.2% para Na, y 0.1% para K.

Hemos considerado ya dos modos de dar cuenta de la correlación electrónica instantánea. Uno de ellos consiste en introducir las distancias interlectrónicas r_{ij} en la función de onda (Sección 9.4). Este método sólo es aplicable a sistemas con pocos electrones.

El otro método es la interacción de configuraciones. En las Secciones 9.3 y 10.4 obtuvimos que la función de onda de orden cero para el estado fundamental $1s^2$ del helio es $1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$. Resaltábamos también que las correcciones de órdenes primero y superiores de la función de onda mezclan las contribuciones de las configuraciones excitadas, dando lugar a la ***interacción de configuraciones*** (CI), también llamada ***mezcla de configuraciones*** (CM).

La forma más común de hacer un cálculo de interacción de configuraciones para un átomo o una molécula es usar el método de variaciones. Comenzamos escogiendo una base de funciones monoelectrónicas χ_i. Esta base, en principio, debe ser completa. En la práctica, estamos limitados a bases de tamaño finito. Cabe esperar que una buena elección de las funciones de base proporcione una buena aproximación al conjunto completo. Para cálculos atómicos, se escogen frecuentemente como funciones de base las funciones STO [Ecuación (11.14)].

Los orbitales SCF atómicos (o moleculares) ϕ_i se escriben como combinaciones lineales de las funciones de base [*véase* Ecuación (11.13)], y las ecuaciones de Hartree-Fock (11.12) se resuelven para determinar los coeficientes de dichas combinaciones lineales. El número de orbitales atómicos (o moleculares) obtenido es igual al número de funciones de base usadas. Los orbitales de energías más bajas son los orbitales ocupados en el estado fundamental. Los restantes orbitales no ocupados se denominan ***orbitales virtuales***.

Usando un conjunto de espín-orbitales ocupados y virtuales, se pueden construir funciones polielectrónicas antisimétricas con diferentes ocupaciones orbitales. Por ejemplo, para el helio, se pueden formar funciones correspondientes a las configuraciones electrónicas $1s^2$, $1s2s$, $1s2p$, $2s^2$, $2s2p$, $2p^2$, $1s3s$, y así sucesivamente. A una configuración electrónica dada le puede corresponder incluso más de una función. Recordemos las funciones (10.27) a (10.30) para la configuración del helio $1s2s$. Cada una de estas funciones polielectrónicas Φ_i es un determinante de Slater, o una combinación lineal de varios determinantes de Slater. Para ciertas funciones de capa abierta, como las dadas por las Ecuaciones (10.44) y (10.45), es necesario usar más de un determinante de Slater. Cada función Φ_i es una ***función de configuración de estado***, una ***función de configuración***, o simplemente una "configuración". (Este último nombre no es afortunado, ya que induce a la confusión entre una configuración electrónica, como $1s^2$, y una función de configuración, como $|1s\overline{1s}|$.)

Como vimos en la teoría de perturbaciones, la función de onda atómica (o molecular) exacta ψ contiene contribuciones de configuraciones diferentes de la principal en ψ, así que expresamos ψ como una combinación lineal de las funciones de configuraciones Φ_i:

$$\psi = \sum_i c_i \Phi_i \tag{11.17}$$

Consideramos entonces a la función ψ, escrita de este modo, como una función variacional lineal (Sección 8.5). La variación de los coeficientes c_i para minimizar la integral variacional conduce a la ecuación

$$\det\,(H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \tag{11.18}$$

donde $H_{ij} \equiv \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, y $S_{ij} \equiv \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$. Las funciones Φ_i son normalmente ortonormales, y, si no lo son, pueden ortonormalizarse mediante el método de Schmidt. [Solamente contribuirán al

desarrollo (11.17) funciones de configuración cuyos valores propios del momento angular sean los mismos que los del estado ψ; *véase* Sección 11.5.]

Como las funciones de configuración polielectrónicas Φ_i se construyen, en última instancia, usando una base completa de funciones monoelectrónicas, el conjunto de todas las posibles configuraciones forman un conjunto completo para el problema polielectrónico: cualquier función polielectrónica antisimétrica (incluyendo la función de onda exacta) puede expresarse como combinación lineal de las funciones Φ_i. [Para la demostración de esto, *véase* Szabo y Ostlund, Sección 2.2.7.] Por tanto, si comenzamos con un conjunto de base monoelectrónico completo e incluimos todas las posibles funciones de configuración, el calculo CI dará la función de onda atómica (o molecular) exacta ψ para el estado bajo consideración. En la práctica, hemos de limitarnos a usar una base finita incompleta, en lugar de la base infinita completa. Además, incluso para un conjunto de base de tamaño modesto, el número de posibles funciones de configuración es extremadamente grande, y normalmente no se incluyen todas las funciones de configuración posibles. Parte del "arte" del método CI consiste en seleccionar aquellas configuraciones que más contribuyan.

Normalmente, hacen falta muchas funciones de configuración para obtener una función de onda realmente precisa, y, debido a ello, los cálculos de interacción de configuraciones para sistemas con más de unos pocos electrones consumen mucho tiempo, incluso usando supercomputadores. En las Secciones 15.17 a 15.20 se discuten otros métodos de tratamiento de la correlación electrónica.

En resumen, para hacer un cálculo CI escogemos un conjunto de base monoelectrónica χ_i, resolvemos iterativamente las ecuaciones de Hartree-Fock (11.12) para determinar los orbitales ϕ_i atómicos (o moleculares) como combinaciones lineales de dichas funciones de base, formamos funciones de configuración polielectrónicas Φ_i usando los orbitales ϕ_i, expresamos la función de onda ψ como una combinación lineal de estas funciones de configuración, resolvemos la Ecuación (11.18) para calcular la energía, y solucionamos el sistema de ecuaciones lineales simultáneas asociado para determinar los coeficientes del desarrollo (11.17). [En la práctica, la Ecuación (11.18) y el sistema de ecuaciones asociado se resuelven usando métodos matriciales; *véase* Sección 8.6.]

Como ejemplo, consideremos el estado fundamental del berilio. El método SCF de Hartree-Fock proporciona las mejores formas de los orbitales $1s$ y $2s$ en el determinante de Slater $|1s\overline{1s}2s\overline{2s}|$, y utilizamos este determinante como función de onda del estado fundamental. [Estamos usando la notación de la Ecuación (10.47).] Yendo más allá del método de Hartree-Fock, incluiríamos contribuciones de las funciones de configuración excitadas (por ejemplo, $|1s\overline{1s}3s\overline{3s}|$) en la función de variación lineal para el estado fundamental. Bunge hizo un cálculo CI para el estado fundamental del berilio usando una combinación lineal de 650 funciones de configuración [C.F. Bunge, *Phys. Rev. A*, **14**, 1965 (1976)]. La energía de Hartree-Fock es $-14.5730(e'^2/a_0)$. El resultado CI de Bunge es $-14.6669(e'^2/a_0)$, y la energía no relativista exacta es $-14.6674(e'^2/a_0)$. Bunge fue capaz de dar cuenta del 99.5% de la energía de correlación.

En la Sección 13.21 se presenta un cálculo CI detallado para el átomo de helio.

11.4 SUMA DE MOMENTOS ANGULARES

Para un átomo polielectrónico, los operadores del momento angular individual de los electrones no conmutan con el operador Hamiltoniano, pero sí lo hace su suma. Por tanto, hemos de aprender a sumar momentos angulares.

Supongamos que tenemos un sistema con dos vectores momento angular $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$. Éstos pueden ser los vectores momento angular orbital de dos electrones en un átomo, o los vectores momento angular de espín de dos electrones, o pueden ser los momentos angulares de espín y orbital de un único electrón. Los valores propios de $\hat{M}_1^2$, $\hat{M}_2^2$, $\hat{M}_{1z}$ y $\hat{M}_{2z}$ son $j_1(j_1+1)\hbar^2$, $j_2(j_2+1)\hbar^2$, $m_1\hbar$ y $m_2\hbar$, donde los números cuánticos satisfacen las restricciones usuales. Las componentes de

$\hat{\mathbf{M}}_1$ y $\hat{\mathbf{M}}_2$ cumplen las relaciones de conmutación del momento angular [Ecuaciones (5.46), (5.48) y (5.111)]:

$$[\hat{M}_{1x}, \hat{M}_{1y}] = i\hbar\hat{M}_{1z}, \text{ etc.} \qquad [\hat{M}_{2x}, \hat{M}_{2y}] = i\hbar\hat{M}_{2z}, \text{ etc.} \tag{11.19}$$

Definimos el ***momento angular total*** $\mathbf{M}$ del sistema como el vector suma

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 \tag{11.20}$$

El vector $\mathbf{M}$ tiene tres componentes:

$$\mathbf{M} = M_x\mathbf{i} + M_y\mathbf{j} + M_z\mathbf{k} \tag{11.21}$$

La ecuación vectorial (11.20) da las tres ecuaciones escalares

$$M_x = M_{1x} + M_{2x}, \qquad M_y = M_{1y} + M_{2y}, \qquad M_z = M_{1z} + M_{2z} \tag{11.22}$$

Para el operador $\hat{M}^2$, tenemos

$$\hat{M}^2 = \hat{\mathbf{M}} \cdot \hat{\mathbf{M}} = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \tag{11.23}$$

$$\hat{M}^2 = (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2) \cdot (\hat{\mathbf{M}}_1 + \hat{\mathbf{M}}_2)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + \hat{\mathbf{M}}_1 \cdot \hat{\mathbf{M}}_2 + \hat{\mathbf{M}}_2 \cdot \hat{\mathbf{M}}_1 \tag{11.24}$$

Si $\hat{\mathbf{M}}_1$ y $\hat{\mathbf{M}}_2$ se refieren a electrones diferentes, conmutan entre sí, ya que cada uno de ellos afecta solamente a funciones de las coordenadas de un electrón, y no a las del otro. Incluso si $\hat{\mathbf{M}}_1$ y $\hat{\mathbf{M}}_2$ son los momentos angulares orbital y de espín del mismo electrón, también conmutan, puesto que uno afecta solamente a funciones de las coordenadas espaciales, mientras que el otro afecta solamente a funciones de las coordenadas de espín. Así pues, la Ecuación (11.24) se transforma en

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2\hat{\mathbf{M}}_1 \cdot \hat{\mathbf{M}}_2 \tag{11.25}$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2(\hat{M}_{1x}\hat{M}_{2x} + \hat{M}_{1y}\hat{M}_{2y} + \hat{M}_{1z}\hat{M}_{2z}) \tag{11.26}$$

Vamos a demostrar que las componentes del momento angular total cumplen las relaciones de conmutación habituales del momento angular. Tenemos [Ecuación (5.4)]

$$\begin{aligned}
[\hat{M}_x, \hat{M}_y] &= [\hat{M}_{1x} + \hat{M}_{2x}, \hat{M}_{1y} + \hat{M}_{2y}] \\
&= [\hat{M}_{1x}, \hat{M}_{1y} + \hat{M}_{2y}] + [\hat{M}_{2x}, \hat{M}_{1y} + \hat{M}_{2y}] \\
&= [\hat{M}_{1x}, \hat{M}_{1y}] + [\hat{M}_{1x}, \hat{M}_{2y}] + [\hat{M}_{2x}, \hat{M}_{1y}] + [\hat{M}_{2x}, \hat{M}_{2y}]
\end{aligned}$$

Como todas las componentes de $\hat{\mathbf{M}}_1$ conmutan con todas las componentes de $\hat{\mathbf{M}}_2$, tenemos

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = [\hat{M}_{1x}, \hat{M}_{1y}] + [\hat{M}_{2x}, \hat{M}_{2y}] = i\hbar\hat{M}_{1z} + i\hbar\hat{M}_{2z}$$

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\hat{M}_z \tag{11.27}$$

La permutación cíclica de x, y y z da

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] = i\hbar\hat{M}_x, \qquad [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = i\hbar\hat{M}_y \tag{11.28}$$

Empleando el álgebra de conmutadores usado para deducir la Ecuación (5.113), obtenemos

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0 \tag{11.29}$$

Así pues, podemos cuantizar simultáneamente M^2 y una de sus componentes, digamos M_z. Cómo las componentes del momento angular total satisfacen las relaciones de conmutación del momento angular, el desarrollo efectuado en la Sección 5.4 muestra que los valores propios de $\hat{M}^2$ son

$$J(J+1)\hbar^2, \qquad J = 0, \tfrac{1}{2}, 1, \tfrac{3}{2}, 2, \ldots \tag{11.30)*}$$

y los valores propios de $\hat{M}_z$ son

$$M_J\hbar, \qquad M_J = -J, -J+1, \ldots, J-1, J \tag{11.31*}$$

Queremos averiguar cómo están relacionados los números cuánticos del momento angular total J y M_J con los números cuánticos j_1, j_2, m_1 y m_2 de los dos momentos angulares que hemos sumado en la Ecuación (11.20). También queremos determinar las funciones propias de $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$. Estas funciones propias están caracterizadas por los números cuánticos J y M_J, y, usando la notación ket (Sección 7.3), las escribimos como $|JM_J\rangle$. De modo similar, $|j_1m_1\rangle$ denota las funciones propias de $\hat{M}_1^2$, y $\hat{M}_{1z}$, y $|j_2m_2\rangle$ denota las funciones propias de $\hat{M}_2^2$ y $\hat{M}_{2z}$. Se demuestra fácilmente (Problema 11.6) que

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_y, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}_z, \hat{M}_1^2] = [\hat{M}^2, \hat{M}_1^2] = 0 \tag{11.32}$$

y ecuaciones similares reemplazando $\hat{M}_1^2$ por $\hat{M}_2^2$. Por tanto, podemos tener funciones propias simultáneas de los cuatro operadores $\hat{M}_1^2$, $\hat{M}_2^2$, $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$, y las funciones propias $|JM_J\rangle$ pueden escribirse de forma más completa como $|j_1j_2JM_J\rangle$. Sin embargo, se obtiene que $\hat{M}^2$ no conmuta con $\hat{M}_{1z}$ ni con $\hat{M}_{2z}$ (Problema 11.8), de modo que las funciones propias $|j_1j_2JM_J\rangle$ no son necesariamente funciones propias de $\hat{M}_{1z}$ o de $\hat{M}_{2z}$.

Si tomamos el conjunto completo de funciones $|j_1m_1\rangle$ para la partícula 1, y el conjunto completo $|j_2m_2\rangle$ para la partícula 2, y formamos todos los productos posibles de la forma $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$, tendremos un conjunto completo de funciones para las dos partículas. Cada función propia desconocida $|j_1j_2JM_J\rangle$ puede desarrollarse, entonces, en términos de dicho conjunto completo:

$$|j_1j_2JM_J\rangle = \sum C(j_1j_2JM_J; m_1m_2)|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle \tag{11.33}$$

donde los coeficientes del desarrollo son los $C(j_1 \cdots m_2)$. Las funciones $|j_1j_2JM_J\rangle$ son funciones propias de los operadores que conmutan $\hat{M}_1^2$, $\hat{M}_2^2$, $\hat{M}^2$ y $\hat{M}_z$ con los siguientes valores propios:

$\hat{M}_1^2$	$\hat{M}_2^2$	$\hat{M}^2$	$\hat{M}_z$
$j_1(j_1+1)\hbar^2$	$j_2(j_2+1)\hbar^2$	$J(J+1)\hbar^2$	$M_J\hbar$

Las funciones $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle$ son funciones propias de los operadores que conmutan $\hat{M}_1^2$, $\hat{M}_{1z}$, $\hat{M}_2^2$ y $\hat{M}_{2z}$ con los siguientes valores propios:

$\hat{M}_1^2$	$\hat{M}_{1z}$	$\hat{M}_2^2$	$\hat{M}_{2z}$
$j_1(j_1+1)\hbar^2$	$m_1\hbar$	$j_2(j_2+1)\hbar^2$	$m_2\hbar$

Puesto que la función propia $|j_1j_2JM_J\rangle$, desarrollada según la Ecuación (11.33), es una función propia de $\hat{M}_1^2$ con valor propio $j_1(j_1+1)\hbar^2$, incluimos en la suma solamente términos que tengan el mismo valor de j_1 que el de la función $|j_1j_2JM_J\rangle$. (*Véase* Teorema 3 al final de la Sección 7.3.) Del mismo modo, sólo se incluyen en la suma términos con el mismo valor de j_2 que el que tiene la función $|j_1j_2JM_J\rangle$. La suma se extiende, por tanto, solamente a los valores de m_1 y m_2. Usando además la relación $\hat{M}_z = \hat{M}_{1z} + \hat{M}_{2z}$, puede demostrarse (Problema 11.7) que el coeficiente C se anula, a menos que

$$m_1 + m_2 = M_J \tag{11.34*}$$

Para obtener las funciones de onda del momento angular total, hay que calcular los coeficientes del desarrollo (11.33), que son los llamados coeficientes de *Clebsch-Gordan*, o de *Wigner*, o de *suma*

vectorial. Para su determinación, *véase* Merzbacher, Sección 16.6. Para las tablas con sus valores *véase* Anderson, *Introduction to Quantum Chemistry*, páginas 332-345.

Así pues, cada función propia del momento angular total $|j_1 j_2 J M_J\rangle$ es una combinación lineal de las funciones producto $|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$ cuyos valores m satisfacen $m_1 + m_2 = M_J$.

Determinemos ahora los valores posibles para el número cuántico J del momento angular total que se obtienen sumando los momentos angulares con números cuánticos individuales j_1 y j_2.

Antes de discutir el caso general, consideremos el caso con $j_1 = 1$, $j_2 = 2$. Los valores posibles de m_1 son $-1, 0, +1$, y los valores posibles de m_2 son $-2, -1, 0, +1, +2$. Si describimos el sistema mediante los números cuánticos j_1, j_2, m_1, m_2, entonces el número total de estados posibles es quince, correspondientes a las tres posibilidades para m_1 y las cinco para m_2. Alternativamente, podemos describir también el sistema usando los números cuánticos j_1, j_2, J, M_J, y debemos obtener el mismo número de estados de esta forma. Tabulemos los quince valores posibles de M_J usando la Ecuación (11.34):

$m_1 =$	-1	0	$+1$		
	-3	-2	-1	-2	$= m_2$
	-2	-1	0	-1	
	-1	0	$+1$	0	
	0	$+1$	$+2$	$+1$	
	$+1$	$+2$	$+3$	$+2$	

donde cada valor de M_J en la tabla es la suma de los valores de m_1 y m_2 situados, respectivamente, arriba y en el lado derecho. El número de veces que aparece cada valor de M_J es

valor de M_J	3	2	1	0	-1	-2	-3
número de apariciones	1	2	3	3	3	2	1

El valor más alto de M_J es $+3$. Como M_J va desde $-J$ hasta $+J$, el valor más alto de J debe ser 3. Para $J = 3$ hay siete valores de M_J, que van desde -3 hasta $+3$. Eliminando esos siete valores, nos queda

valor de M_J	2	1	0	-1	-2
número de apariciones	1	2	2	2	1

El valor más alto de los que quedan, $M_J = 2$, debe corresponder a $J = 2$. Para $J = 2$ tenemos cinco valores de M_J, que cuando se eliminan nos dejan

valor de M_J	1	0	-1
número de apariciones	1	1	1

Estos valores restantes de M_J corresponden claramente a $J = 1$. Así pues, para los números cuánticos del momento angular individuales $j_1 = 1, j_2 = 2$, los valores posibles del número cuántico del momento angular orbital total J son $3, 2$ y 1.

Consideremos ahora el caso general. Hay $2j_1 + 1$ valores de m_1 (que van desde $-j_1$ hasta $+j_1$), y $2j_2 + 1$ valores de m_2. Por tanto, hay $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ estados posibles $|j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle$ con valores fijos j_1 y j_2. Los valores más altos posibles de m_1 y m_2 son j_1 y j_2, respectivamente, de modo que el máximo valor posible de $M_J = m_1 + m_2$ es $j_1 + j_2$ [Ecuación (11.34)]. Puesto que M_J va desde $-J$ hasta $+J$, el máximo valor posible de J debe ser también $j_1 + j_2$:

$$J_{\max} = j_1 + j_2 \tag{11.35}$$

El segundo valor más alto de M_J es $j_1 + j_2 - 1$, que proviene de dos combinaciones: $m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2$, y $m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1$. Las combinaciones lineales de estos dos estados deben dar un estado con $J = j_1 + j_2, M_J = j_1 + j_2 - 1$, y otro con $J = j_1 + j_2 - 1, M_J = j_1 + j_2 - 1$. Continuando de esta manera, obtenemos que los valores posibles de J son

$$j_1 + j_2, \quad j_1 + j_2 - 1, \quad j_1 + j_2 - 2, \quad \ldots, \quad J_{\min}$$

donde J_{min} es el valor más bajo posible de J.

Determinamos J_{min} usando la condición de que el número total de estados sea $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$. Para un valor particular de J, hay $2J + 1$ valores de M_J, así que a cada valor de J le corresponden $2J + 1$ estados. El número total de estados $|j_1 j_2 J M_J\rangle$ para cada valor fijo de j_1 y j_2 se obtiene sumando el número de estados $2J + 1$ para cada valor de J desde J_{min} hasta J_{max}:

$$\text{número de estados} = \sum_{J=J_{\min}}^{J_{\max}} (2J + 1) \tag{11.36}$$

La suma va desde J_{min} hasta J_{max}. Tomemos ahora $J = 0$ como límite inferior de la suma, en lugar de J_{min}. Este cambio añade a la suma los términos con valores de J iguales a $0, 1, 2, \ldots, J_{min} - 1$. Para compensar, debemos restar la suma correspondiente que va desde $J = 0$ hasta $J = J_{min} - 1$. La Ecuación (11.36) queda, por tanto, como sigue:

$$\text{número de estados} = \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J + 1) - \sum_{J=0}^{J_{\min}-1} (2J + 1)$$

El Problema 6.10 da $\sum_{l=0}^{n-1}(2l + 1) = n^2$. Reemplazando $n - 1$ por b, obtenemos el resultado $\sum_{J=0}^{b}(2J + 1) = (b + 1)^2$, de modo que

$$\text{número de estados} = (J_{\max} + 1)^2 - J_{\min}^2 = J_{\max}^2 + 2J_{\max} + 1 - J_{\min}^2$$

Sustituyendo aquí J_{max} por $j_1 + j_2$ [Ecuación (11.35)], e igualando el número de estados a $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = 4j_1j_2 + 2j_1 + 2j_2 + 1$, obtenemos

$$(j_1 + j_2)^2 + 2(j_1 + j_2) + 1 - J_{\min}^2 = 4j_1j_2 + 2j_1 + 2j_2 + 1$$
$$J_{\min}^2 = j_1^2 - 2j_1j_2 + j_2^2 = (j_1 - j_2)^2$$
$$J_{\min}^2 = \pm(j_1 - j_2) \tag{11.37}$$

Si $j_1 = j_2$, entonces $J_{min} = 0$. Si $j_1 \neq j_2$, entonces uno de los valores en la Ecuación (11.37) es negativo y debe rechazarse [Ecuación (11.30)]. Así pues,

$$J_{\min} = |j_2 - j_1| \tag{11.38}$$

Para resumir, hemos demostrado que *la suma de dos momentos angulares caracterizados por los números cuánticos j_1 y j_2 da lugar a un momento angular total cuyo número cuántico J tiene los valores posibles*

$$J = j_1 + j_2,\ j_1 + j_2 - 1,\ \ldots,\ |j_1 - j_2| \qquad \textbf{(11.39)*}$$

EJEMPLO Obtenga los valores posibles del número cuántico del momento angular total que se obtiene al sumar los momentos angulares con números cuánticos: (a) $j_1 = 2, j_2 = 3$; (b) $j_1 = 3, j_2 = \frac{3}{2}$.

(a) Los valores máximo y mínimo de J son, de acuerdo con la Ecuación (11.39): $j_1 + j_2 = 2 + 3 = 5$ y $|j_1 - j_2| = |2 - 3| = 1$. Los valores posibles de J son, por tanto: $J = 5, 4, 3, 2, 1$. (b) Tenemos $j_1 + j_2 = 3 + \frac{3}{2} = \frac{9}{2}$, y $|j_1 - j_2| = |3 - \frac{3}{2}| = \frac{3}{2}$. Por tanto, $J = \frac{9}{2}, \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$.

EJEMPLO Obtenga los valores posibles de J que resultan de la suma de momentos angulares con números cuánticos $j_1 = 1$, $j_2 = 2$ y $j_3 = 3$.

Para sumar más de dos momentos angulares, aplicamos la regla (11.39) repetidamente. La suma de $j_1 = 1$ y $j_2 = 2$ da los posibles números cuánticos 3, 2 y 1. Sumando j_3 a cada uno de estos valores, obtenemos las siguientes posibilidades para el número cuántico del momento angular total:

$$6, 5, 4, 3, 2, 1, 0; \quad 5, 4, 3, 2, 1; \quad 4, 3, 2 \tag{11.40}$$

Tenemos un conjunto de estos estados con número cuántico del momento angular total 6, dos conjuntos con $J = 5$, tres conjuntos con $J = 4$, y así sucesivamente.

11.5 MOMENTO ANGULAR EN ÁTOMOS POLIELECTRÓNICOS

Momento angular orbital y de espín electrónico total. El ***momento angular orbital electrónico total*** de un átomo con n electrones se define como el vector suma de los momentos angulares de los electrones individuales:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{L}_i \tag{11.41}$$

Aunque los operadores momento angular orbital individuales $\hat{\mathbf{L}}$ no conmutan con el Hamiltoniano atómico (11.1), puede demostrarse (*Bethe y Jackiw*, págs. 102-103) que $\hat{\mathbf{L}}$ conmuta con el Hamiltoniano atómico [suponiendo que se desprecia la interacción espín-órbita (Sección 11.6)]. Podemos, por tanto, caracterizar un estado atómico mediante un número cuántico L, donde $L(L+1)\hbar^2$ es el cuadrado del módulo del momento angular orbital electrónico total. La función de onda electrónica ψ de un átomo cumple, pues, $\hat{L}^2\psi = L(L+1)\hbar^2\psi$. El número cuántico del momento angular orbital electrónico total L de un átomo se especifica mediante una letra como sigue

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
letra	S	P	D	F	G	H	I	K	L

(11.42)*

El momento angular orbital total se designa mediante una letra mayúscula, mientras que las letras minúsculas se emplean para los momentos angulares orbitales de los electrones individuales.

EJEMPLO Obtenga los valores posibles del número cuántico L para los estados del átomo de carbono que se originan de la configuración $1s^22s^22p3d$.

Los electrones s tienen momento angular orbital cero, y no contribuyen al momento angular orbital. El electrón $2p$ tiene $l = 1$, y el electrón $3d$ tiene $l = 2$. De acuerdo con la regla de la suma de momentos angulares (11.39), el número cuántico del momento angular orbital total va desde $1+2 = 3$ hasta $|1-2| = 1$; los valores posibles de L son $L = 3, 2, 1$. La configuración $1s^22s^22p3d$ da lugar a los estados P, D y F. [En la aproximación del campo central de Hartree-Fock, cada electrón de mueve en un potencial central $V = V(r)$. Por tanto, dentro de esta aproximación, los momentos angulares orbitales electrónicos individuales son constantes, dando lugar a una función de onda compuesta por una configuración sencilla

que especifica los momentos angulares orbitales individuales. Cuando vamos más allá de la aproximación del campo central SCF, se mezclan las configuraciones, y no se puede especificar ya de forma precisa los momentos angulares orbitales individuales. Incluso en este caso, todavía podemos usar la regla (11.39) para obtener los valores posibles del momento angular orbital total.]

El ***momento angular de espín electrónico total*** **S** de un átomo se define como el vector suma de los espines de los electrones individuales:

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{S}_i \tag{11.43}$$

El Hamiltoniano atómico $\hat{H}$ dado en la Ecuación (11.1) (que no contiene la interacción espín-órbita) no incluye el espín y, por tanto, conmuta con los operadores del momento angular de espín total $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$. El hecho de que $\hat{S}^2$ conmute con $\hat{H}$ no es suficiente para demostrar que las funciones de onda atómicas ψ sean funciones propias de $\hat{S}^2$. El principio de antisimetría de Pauli exige que cada función ψ sea función propia del operador de intercambio $\hat{P}_{ik}$ con valor propio -1 (Sección 10.3). Por tanto, $\hat{S}^2$ debe conmutar también con $\hat{P}_{ik}$, si queremos tener funciones propias simultáneas de $\hat{H}$, $\hat{S}^2$ y $\hat{P}_{ik}$. En el Problema 11.16 se demuestra que $[\hat{S}^2, \hat{P}_{ik}] = 0$, de modo que las funciones de onda atómicas son funciones propias de $\hat{S}^2$. Tenemos $\hat{S}^2\psi = S(S+1)\hbar^2\psi$, y cada estado atómico puede caracterizarse mediante un número cuántico de espín electrónico total S.

EJEMPLO Obtenga los valores posibles del número cuántico S para los estados que se originan de la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p3d$.

Consideremos primero los dos electrones $1s$. Para que se cumpla el principio de exclusión, uno de estos electrones debe tener $m_s = +\frac{1}{2}$, y el otro $m_s = -\frac{1}{2}$. Si M_S es el número cuántico que especifica la componente z del espín total de los electrones $1s$, entonces el único valor posible de M_S es $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ [Ecuación (11.34)]. Este valor único de M_S significa claramente que el espín total de los dos electrones $1s$ es cero. Así pues, aunque cuando sumamos en general los espines $s_1 = \frac{1}{2}$ y $s_2 = \frac{1}{2}$ de dos electrones usando la regla (11.39) obtenemos las dos posibilidades, $S = 0$ y $S = 1$, la restricción impuesta por el principio de Pauli deja $S = 0$ como la única posibilidad en este caso. El principio de exclusión no restringe los valores de m_s de los electrones $2p$ y $3d$. Aplicando la regla (11.39) a los espines $s_1 = \frac{1}{2}$ y $s_2 = \frac{1}{2}$ de los electrones $2p$ y $3d$, obtenemos $S = 0$ y $S = 1$. Éstos son los valores posibles del número cuántico de espín total, ya que los electrones $1s$ y $2s$ no contribuyen a S.

Términos atómicos. Una configuración electrónica da lugar, en general, a varios estados atómicos distintos, unos con la misma energía y otros con energías diferentes, dependiendo de si las repulsiones electrónicas en los estados son las mismas o diferentes. Por ejemplo, la configuración $1s2s$ del helio da lugar a cuatro estados: los tres estados con las funciones de onda de orden cero (10.27) a (10.29) tienen todos la misma energía, mientras que el estado (10.30) tiene energía diferente. La configuración electrónica $1s2p$ da lugar a doce estados: los nueve estados que se obtienen reemplazando $2s$ en las Ecuaciones (10.27) a (10.29) por $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$ tienen la misma energía; los tres estados que se obtienen reemplazando $2s$ en la Ecuación (10.30) por $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$ tienen, también, la misma energía, pero diferente de la de los otros nueve estados.

Así pues, los estados atómicos que genera una determinada configuración electrónica pueden agruparse en conjuntos de estados con la misma energía. Puede demostrarse que los estados que provienen de la misma configuración electrónica y que tienen la misma energía (despreciando la interacción espín-órbita) tienen todos el mismo valor de L y el mismo valor de S (*véase* Kemble, Sección 63a). Un conjunto de estados atómicos con la misma energía, que provienen de la misma

configuración electrónica y que tienen los mismos valores de L y de S, constituyen un ***término*** atómico. Para un valor fijo de L, el número cuántico M_L (donde $M_L\hbar$ es la componente z del momento angular orbital electrónico total) toma $2L+1$ valores, que van desde $-L$ hasta $+L$. Para un valor fijo de S, M_S toma $2S+1$ valores. La energía atómica no depende ni de M_L ni de M_S, y cada término está formado, por tanto, por $(2L+1)(2S+1)$ estados atómicos de igual energía. La degeneración de un término atómico es $(2L+1)(2S+1)$ (despreciando la interacción espín-órbita).

Cada término de un átomo se designa mediante un ***símbolo del término***, que se forma escribiendo el valor numérico de la cantidad $2S+1$ como un superíndice a la izquierda de la letra (11.42) que da el valor de L. Por ejemplo, un término con $L=2$ y $S=1$ se representa mediante el símbolo ^3D, ya que $2S+1=3$.

EJEMPLO Obtenga los términos que generan cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: (a) $1s2p$; (b) $1s^2 2s^2 2p3d$. Determine la degeneración de cada término. (a) El electrón $1s$ tiene número cuántico $l=0$, y el electrón $2p$ tiene $l=1$. La regla de la suma (11.39) da $L=1$ como la única posibilidad. La letra para $L=1$ es P. Cada electrón tiene $s=\frac{1}{2}$, y la regla (11.39) da $S=1,0$ como valores posibles de S. Los valores posibles de $2S+1$ son 3 y 1. Los términos posibles son, pues, ^3P y ^1P. El término ^3P tiene $L=1$ y $S=1$, y su degeneración es $(2L+1)\times(2S+1)=3(3)=9$. El término ^1P tiene $L=1$ y $S=0$, y su degeneración es $(2L+1)\times(2S+1)=3(1)=3$. [Los nueve estados del término ^3P se obtienen reemplazando $2s$ en las Ecuaciones (10.27) a (10.29) por $2p_x$, $2p_y$ o $2p_z$. Los tres estados del término ^1P se obtienen reemplazando $2s$ en la Ecuación (10.30) por funciones $2p$.]

(b) En los dos ejemplos anteriores de esta sección, hemos encontrado que la configuración $1s^2 2s^2 2p3d$ tiene los posibles valores de $L=3,2,1$ y $S=1,0$. Las letras para estos valores de L son F, D y P, y los términos son

$$^1P, \quad ^3P, \quad ^1D, \quad ^3D, \quad ^1F, \quad ^3F \tag{11.44}$$

Las degeneraciones se calculan como en (a), y los valores que se obtienen son 3, 9, 5, 15, 7 y 21, respectivamente.

Deducción de los términos atómicos. Veamos ahora cómo se deducen sistemáticamente los términos que se originan a partir de una configuración electrónica dada.

Consideremos primero las configuraciones que contienen solamente subcapas completamente llenas. En estas configuraciones, para cada electrón con $m_s=+\frac{1}{2}$ hay un electrón con $m_s=-\frac{1}{2}$. Sea M_S el número cuántico que especifica la componente z del momento angular de espín electrónico total. El único valor posible de M_S es cero ($M_S=\sum_i m_{s_i}=0$), y, por tanto, S debe ser cero. Por cada electrón en una subcapa cerrada con número cuántico magnético m, hay un electrón con número cuántico magnético $-m$. Por ejemplo, para una configuración $2p^6$ tenemos dos electrones con $m=+1$, dos con $m=-1$, y dos con $m=0$. Denotando al número cuántico que especifica la componente z del momento angular orbital electrónico total mediante M_L, tenemos $M_L=\sum_i m_i=0$, con lo que concluimos que L debe ser igual a cero. En resumen, una configuración de subcapas cerradas da lugar a un solo término: ^{1}S. Para configuraciones formadas por subcapas cerradas y subcapas abiertas, las subcapas cerradas no contribuyen ni a L ni a S, y pueden ignorarse a la hora de encontrar los términos.

Consideremos ahora dos electrones en diferentes subcapas. Estos electrones se dice que son ***no equivalentes***. Los electrones no equivalentes tienen valores diferentes de n, de l, o de ambos, y para ello no hay que preocuparse de las restricciones que impone el principio de exclusión al deducir los términos. Obtenemos, pues, los valores posibles de L a partir de l_1 y l_2, de acuerdo con la regla (11.39); combinando s_1 y s_2, obtenemos $S=0,1$. Antes hemos desarrollado el caso pd, que origina los términos que aparecen en (11.44). Si tenemos más de dos electrones no equivalentes, combinamos los valores individuales de l para obtener los valores de L, y los valores individuales

TABLA 11.1 Números cuánticos para dos electrones p equivalentes

m_1	m_{s1}	m_2	m_{s2}	$M_L = m_1 + m_2$	$M_S = m_{1s} + m_{2s}$
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	1
1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0
1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1
1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	1
1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
0	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	1
0	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1
-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0

de s para obtener los valores de S. Por ejemplo, consideremos una configuración *pdf*. Los valores posibles de L vienen dados por (11.40). Combinando los tres momentos angulares de espín, cada uno de ellos igual a $\frac{1}{2}$, obtenemos $S = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. Cada una de las tres posibilidades de (11.40) con $L = 3$ puede combinarse con cada una de las dos posibilidades para $S = \frac{1}{2}$, dando lugar a seis términos ^{2}F. Continuando de este modo, obtenemos que los términos que provienen de una configuración *pdf* son: $^2S(2)$, $^2P(4)$, $^2D(6)$, $^2F(6)$, $^2G(6)$, $^2H(4)$, $^2I(2)$, ^4S, $^4P(2)$, $^4D(3)$, $^4F(3)$, $^4G(3)$, $^4H(2)$ y ^4I, donde el número de veces que aparece cada término se da entre paréntesis.

Consideremos ahora dos electrones de la misma subcapa (electrones ***equivalentes***). Los electrones equivalentes tienen el mismo valor de n y el mismo valor de l, y la situación se complica debido a la necesidad de evitar que dos electrones tengan los cuatro números cuánticos iguales. Por tanto, no son posibles todos los términos deducidos para los electrones no equivalentes. Por ejemplo, consideremos los términos que se originan de dos electrones p equivalentes; es decir, de una configuración np^2. (La configuración del estado fundamental del carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$.) En la Tabla 11.1 se incluyen los valores posibles de m y de m_s para los dos electrones, así como los valores de M_L y de M_S.

Nótese que faltan ciertas combinaciones en esta tabla. Por ejemplo, no está $m_1 = 1$, $m_{s_1} = \frac{1}{2}$, $m_2 = 1$, $m_{s_2} = \frac{1}{2}$, porque viola el principio de exclusión. Otra combinación que falta es $m_1 = 1$, $m_{s_1} = -\frac{1}{2}$, $m_2 = 1$, $m_{s_2} = \frac{1}{2}$. Esta combinación difiere de la combinación $m_1 = 1$, $m_{s_1} = \frac{1}{2}$, $m_2 = 1$, $m_{s_2} = -\frac{1}{2}$ (fila 1) únicamente en el intercambio de los electrones 1 y 2. Cada fila de la Tabla 11.1 representa un determinante de Slater, que cuando se desarrolla contiene términos para todos los posibles intercambios de electrones entre los espín-orbitales. Dos filas que difieran entre sí sólo en el intercambio de dos electrones, corresponden al mismo determinante de Slater, por lo que incluimos solamente uno de ellos en la tabla.

El valor más alto de M_L en la Tabla 11.1 es 2, que debe corresponder a un término con $L = 2$; es decir, a un término D. El valor $M_L = 2$ aparece en conjunción con el valor $M_S = 0$, lo que indica que $S = 0$ para el término D. Así pues, tenemos un término ^1D correspondiente a los cinco

estados

$$\begin{array}{lrrrrr} M_L = & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 \\ M_S = & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \tag{11.45}$$

El valor más alto de M_S en la Tabla 11.1 es 1, de modo que aparece un término con $S = 1$, $M_S = 1$ en conjunción con $M_L = 1, 0, -1$, lo que indica un término P. Así pues, tenemos un término ^3P correspondiente a los nueve estados

$$\begin{array}{lrrrrrrrrr} M_L = & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 \\ M_S = & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \end{array} \tag{11.46}$$

Eliminado los estados de (11.45) y (11.46) de la Tabla 11.1, nos queda únicamente un solo estado, que tiene $M_L = 0$, $M_S = 0$, y que corresponde a un término ^1S. Así pues, una configuración p^2 da lugar a los términos ^1S, ^3P y ^1D. (En contraste, dos electrones p no equivalentes dan lugar a seis términos: ^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D y ^3D.)

En la Tabla 11.2a se incluyen los términos que generan varias configuraciones de electrones equivalentes. Estos resultados pueden deducirse del mismo modo que los términos p^2, si bien el procedimiento puede llegar a hacerse bastante complicado. Para deducir los términos de la configuración f^7, es necesario construir un tabla con 3432 filas. Existen métodos más eficientes [R.F. Curl y J.E. Kilpatrick, *Am. J. Phys.*, **28**, 357 (1960); K.E. Hyde, *J. Chem. Educ.*, **52**, 87 (1975)]. Nótese, en la Tabla 11.2a, que los términos que provienen de una subcapa que contiene N electrones, son los mismos que los términos de una subcapa a la que le faltan N electrones, por ejemplo, los términos de las configuraciones p^2 y p^4 son los mismos. Podemos dividir los electrones de una subcapa cerrada en dos grupos y obtener los términos para cada grupo; puesto que una subcapa cerrada da lugar solamente a un término ^1S, los términos para cada uno de estos dos grupos deben ser los mismos. En la Tabla 11.2b se dan los términos que provienen de algunas configuraciones de electrones no equivalentes.

Para tratar con una configuración que contenga tanto electrones equivalentes como no equivalentes, primero obtenemos por separado los términos que proceden de los electrones no equivalentes y los que proceden de los electrones equivalentes. Tomamos entonces todas las posibles combinaciones de los valores de L y S para estos dos grupos de términos. Por ejemplo, consideremos la configuración sp^3. Del electrón s obtenemos un término ^2S. De los tres electrones p equivalentes, obtenemos los términos ^2P, ^2D y ^4S (Tabla 11.2a). Combinando los valores de L y S de estos términos, obtenemos los siguientes términos para una configuración sp^3

$$^3P,\ ^1P,\ ^3D,\ ^1D,\ ^5S,\ ^3S \tag{11.47}$$

Regla de Hund. Para decidir cuál de los términos que provienen de una configuración dada tiene la energía más baja, usamos la ***regla de Hund*** empírica: *De los términos que provienen de la misma configuración electrónica, el término con el mayor valor de S tiene la energía más baja; si hay más de un término con el mayor valor de S, entonces el término con el mayor valor de S y el mayor valor de L es el que tiene la energía más baja.*

EJEMPLO Use la Tabla 11.2 para predecir el término más bajo de: (a) la configuración del estado fundamental del carbono $1s^22s^22p^2$; (b) la configuración $1s^22s2p^3$; (c) la configuración $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$.

(a) Los términos dados en la Tabla 11.2a que provienen de la configuración p^2 son ^3P, ^1D y ^1S. El término con el mayor valor de S es el que tiene el mayor valor del superíndice a la izquierda $2S + 1$. La

TABLA 11.2 Términos resultantes de varias configuraciones electrónicas

Configuración	Términos
(a) *Electrones equivalentes*	
$s^2; p^6; d^{10}$	^1S
$p; p^5$	^2P
$p^2; p^4$	^3P, ^1D, ^1S
p^3	^4S, ^2D, ^2P
$d; d^9$	^2D
$d^2; d^8$	^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
$d^3; d^7$	^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, $^2D(2)$, ^2P
$d^4; d^6$	^5D, ^3H, ^3G, $^3F(2)$, ^3D, $^3P(2)$ ^1I, $^1G(2)$, ^1F, $^1D(2)$, $^1S(2)$
d^5	^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, $^2G(2)$ $^2F(2)$, $^2D(3)$, ^2P, ^2S
(b) *Electrones no equivalentes*	
ss	^1S , ^3S
sp	^1P, ^3P
sd	^1D, ^3D
pp	^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S

regla de Hund predice que el término ^3P es el más bajo. (b) Los términos de una configuración sp^3 están dados por (11.47), y vemos que el término ^5S tiene el espín mayor, por lo que éste es, pues, el más bajo. (c) La Tabla 11.2a da para la configuración d^2 los términos ^3F, ^3P, ^1G, ^1D y ^1S. De estos términos, ^3F y ^3P tienen el mayor valor de S. El término ^3F tiene $L - 3$, y el término ^3P tiene $L = 1$. Por tanto, el término ^3F es el más bajo.

La regla de Hund funciona muy bien para la configuración del estado fundamental, pero falla en algunas ocasiones para configuraciones excitadas.

La regla de Hund proporciona solamente el término más bajo de una configuración, y no debe usarse para decidir el orden de los restantes términos. Por ejemplo, para la configuración $1s^22s2p^3$ del carbono, el orden de los términos observado experimentalmente es

$$^5S < {}^3D < {}^3P < {}^1D < {}^3S < {}^1P$$

El término ^3S está por encima del término ^1D, aun cuando el ^{3}S tenga un espín S mayor. Para la configuración $\ldots 3d^24s^2$ del titanio, el término ^1D está por debajo del ^1G, aun cuando el ^1G tenga el mayor valor de l.

No es necesario consultar la Tabla 11.2a para obtener el término más bajo de una configuración de una subcapa parcialmente llena. Simplemente colocamos los electrones en los orbitales de forma que tengamos el mayor número de espines paralelos. De este modo, para una configuración d^3 tenemos

$$\begin{array}{rccccc} & \underline{\uparrow} & \underline{\uparrow} & \underline{\uparrow} & \underline{} & \underline{} \\ m: & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 \end{array} \tag{11.48}$$

El término más bajo tiene tres espines paralelos, de forma que $S = \frac{3}{2}$, lo que da $2S + 1 = 4$. El

valor máximo de M_L es 3, correspondiente a $L = 3$, un término F. La regla de Hund predice, pues, que el término ^4F es el más bajo de una configuración d^3.

La explicación tradicional de la regla de Hund es la siguiente. Los electrones con el mismo espín tienden a mantenerse alejados unos de otros (recordemos la idea de los agujeros de Fermi), minimizándose de este modo las repulsiones electrónicas que se producen entre ellos. El término que tiene el mayor número de espines paralelos (es decir, el de mayor valor de S) será, por tanto, el de más baja energía. Por ejemplo, el término ^{3}S de la configuración $1s2s$ del helio tiene una función espacial antisimétrica, que se anula cuando las coordenadas espaciales de los dos electrones son iguales: de ahí que el término ^3S sea más bajo que el término ^1S.

La explicación tradicional resulta ser, sin embargo, errónea en la mayoría de los casos. Es cierto que la probabilidad de que dos electrones estén muy cerca uno de otro es más pequeña para el termino ^3S $1s2s$ del helio que para el término ^1S $1s2s$. Sin embargo, los cálculos con funciones de onda precisas muestran que la probabilidad de que los dos electrones estén muy alejados es también menor para el término ^3S. El resultado neto es que la distancia media entre los dos electrones es ligeramente menor para el término ^3S que para el ^1S, y la repulsión interelectrónica es ligeramente mayor para el término ^3S. Este término cae por debajo del ^1S, porque la atracción electrón-núcleo es sustancialmente mayor en el término ^3S que en el ^1S. Se obtienen resultados similares para los términos de los átomos de berilio y de carbono. [*Véase* J. Katriel y R. Pauncz, *Adv. Quantum Chem.*, **10**, 143 (1977).] Se ha propuesto la siguiente explicación de estos resultados [I. Shim y J.P. Dahl, *Theor. Chim. Acta*, **48**, 165 (1978)]: La "repulsión" del principio de Pauli entre los electrones con el mismo espín hace que el ángulo medio entre los vectores radiales de los dos electrones sea mayor para el término ^3S que para el ^1S. Esto reduce el apantallamiento de los núcleos, y permite que los electrones se acerquen más a los núcleos en el término ^3S, haciendo que la atracción electrón-núcleo sea mayor para este término. [*Véase* también R.E. Boyd, *Nature*, **310**, 480 (1984).]

Valores propios de las funciones de espín de dos electrones. La configuración $1s2s$ del helio da lugar al término ^3S con degeneración $(2L+1)(2S+1) = 1(3) = 3$, y al término ^1S con degeneración $1(1) = 1$. Las tres funciones de onda de orden cero del helio (10.27) a (10.29) deben corresponder al termino ^3S triplemente degenerado, y la función (10.30) debe corresponder al término ^1S. Puesto que $S = 1$ y $M_S = 1, 0, -1$ para el término ^3S, las tres funciones de espín de las Ecuaciones (10.27) a (10.29) deberían ser funciones propias de $\hat{S}^2$ con valor propio $S(S+1)\hbar = 2\hbar^2$, y funciones propias de $\hat{S}_z$ con valores propios $M_S\hbar = \hbar, 0, -\hbar$. La función de espín en la Ecuación (10.30) debería ser función propia de $\hat{S}^2$ con valor propio $S(S+1)\hbar = 2\hbar^2$, y funciones propias de $\hat{S}_z$ y de $\hat{S}_z$ con valor propio cero en los dos casos, ya que $S = 0$ y $M_S = 0$. Comprobemos estas afirmaciones.

Según la Ecuación (11.43), el operador de espín electrónico total es la suma de los operadores de espín de cada electrón:

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 \tag{11.49}$$

Tomando las componentes z de esta ecuación, tenemos

$$\hat{S}_z = \hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z} \tag{11.50}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha(1)\alpha(2) &= \hat{S}_{1z}\alpha(1)\alpha(2) + \hat{S}_{2z}\alpha(1)\alpha(2)\\ &= \alpha(2)\hat{S}_{1z}\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_{2z}\alpha(2)\\ &= \tfrac{1}{2}\hbar\alpha(1)\alpha(2) + \tfrac{1}{2}\hbar\alpha(1)\alpha(2)\\ &= \hbar\alpha(1)\alpha(2)\end{aligned} \tag{11.51}$$

donde hemos usado la Ecuación (10.7). De un modo similar, encontramos

$$\hat{S}_z\beta(1)\beta(2) = -\hbar\beta(1)\beta(2) \tag{11.52}$$

$$\hat{S}_z[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 0 \tag{11.53}$$

$$\hat{S}_z[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0 \tag{11.54}$$

Consideremos ahora $\hat{S}^2$. Tenemos [Ecuación (11.26)]

$$\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)\cdot(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2) = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2(\hat{S}_{1x}\hat{S}_{2x} + \hat{S}_{1y}\hat{S}_{2y} + \hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z}) \tag{11.55}$$

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\alpha(1)\alpha(2) &= \alpha(2)\hat{S}_1^2\alpha(1) + \alpha(1)\hat{S}_2^2\alpha(2) + 2\hat{S}_{1x}\alpha(1)\hat{S}_{2x}\alpha(2)\\ &\quad + 2\hat{S}_{1y}\alpha(1)\hat{S}_{2y}\alpha(2) + 2\hat{S}_{1z}\alpha(1)\hat{S}_{2z}\alpha(2)\end{aligned}$$

Usando las Ecuaciones (10.7) a (10.9), la (10.70) y la (10.71), nos queda

$$\hat{S}^2\alpha(1)\alpha(2) = 2\hbar^2\alpha(1)\alpha(2) \tag{11.56}$$

Por tanto, $\alpha(1)\alpha(2)$ es una función propia de $\hat{S}^2$ correspondiente a $S = 1$. De modo similar obtenemos

$$\hat{S}^2\beta(1)\beta(2) = 2\hbar^2\beta(1)\beta(2)$$

$$\hat{S}^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = 2\hbar^2[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\hat{S}^2[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = 0$$

Así pues, las funciones propias de espín en las Ecuaciones (10.27) a (10.30) corresponden a los siguientes valores de los números cuánticos de espín total:

		S	M_S	
triplete	$\alpha(1)\alpha(2)$	1	1	(11.57)
	$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$	1	0	(11.58)
	$\beta(1)\beta(2)$	1	−1	(11.59)
singlete	$2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$	0	0	(11.60)

[En la notación de la Sección 11.4, estamos tratando con la suma de dos momentos angulares con números cuánticos $j_1 = \frac{1}{2}$ y $j_2 = \frac{1}{2}$ para dar funciones propias con números cuánticos del momento angular total $J = 1$ y $J = 0$. Los coeficientes de las Ecuaciones (11.57) a (11.60) corresponden a los coeficientes C en la Ecuación (11.33), y son ejemplos de los coeficientes de Clebsch-Gordan.]

En la Figura 11.3, se muestra la suma de los vectores $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$ para formar $\mathbf{S}$. Puede parecer sorprendente que la función de espín (11.58), que tiene las componentes z de los espines de los dos electrones apuntando en direcciones opuestas, tenga un número cuántico de espín total $S = 1$. La Figura 11.3 muestra como es posible esto.

Funciones de onda atómicas. En la Sección 10.6, hemos demostrado que dos de las cuatro funciones de onda de orden cero de la configuración $1s2s$ del helio pueden escribirse como determinantes de Slater simples, pero las otras dos funciones tienen que expresarse como combinaciones lineales de dos determinantes de Slater. Puesto que $\hat{L}^2$ y $\hat{S}^2$ conmutan con el Hamiltoniano (11.1) y con el operador de intercambio $\hat{P}_{ik}$, las funciones de orden cero deben ser funciones propias de $\hat{L}^2$ y de $\hat{S}^2$. Los determinantes de Slater D_2 y D_3 de la Sección 10.6 no son funciones propias de estos operadores, de modo que no son funciones de orden cero adecuadas. Acabamos de demostrar que las combinaciones lineales (10.44) y (10.45) son funciones propias de $\hat{S}^2$, y puede demostrarse que también son funciones propias de $\hat{L}^2$.

Para una configuración de subcapas cerradas (por ejemplo, la del estado fundamental del helio), podemos escribir solamente un único determinante de Slater. Este determinante es una función

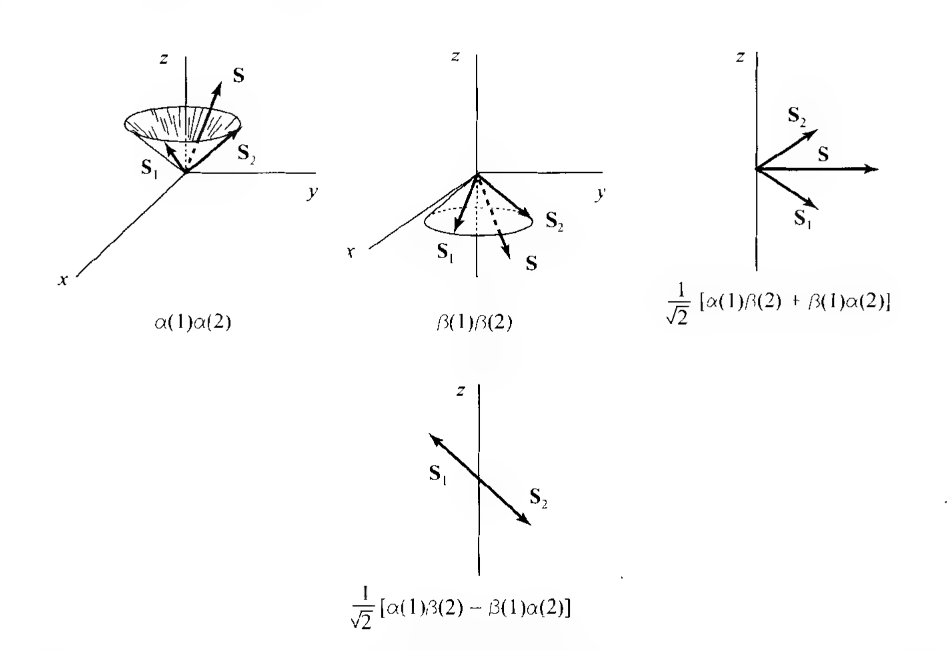


FIGURA 11.3 Suma vectorial de los espines de dos electrones. Para $\alpha(1)\alpha(2)$ y $\beta(1)\beta(2)$, las proyecciones de $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$ en el plano xy forman un ángulo de 90° entre sí (Problema 11.14c).

propia de $\hat{L}^2$ y $\hat{S}^2$, y es la función correcta de orden cero para el término no degenerado ^1S. Una configuración con un electrón fuera de la subcapas cerradas (por ejemplo la configuración fundamental del boro) da lugar solamente a un término. Los determinantes de Slater para esta configuración difieren entre sí solamente en los valores de m y de m_s de este electrón, y son las funciones correctas de orden cero para los estados del término. Cuando todos los electrones en los orbitales (semiocupados) tienen el mismo espín (todos α o todos β), la función de onda correcta de orden cero viene dada por un determinante de Slater simple [*véase*, por ejemplo, la Ecuación (10.42)]; cuando no es así, hay que tomar una combinación lineal de unos cuantos determinantes para obtener las funciones de onda correctas de orden cero, que son las funciones propias de $\hat{L}^2$ y de $\hat{S}^2$. Las combinaciones lineales correctas pueden obtenerse resolviendo la ecuación secular de la teoría de perturbaciones degenerada y mediante técnicas de operadores. Se dispone de tabulaciones de las combinaciones correctas para varias configuraciones (*Slater, Atomic Structure*, Vol. II). Los cálculos de Hartree-Fock de las energías de los términos atómicos utilizan estas combinaciones lineales, y obtienen las mejores funciones orbitales posibles para los determinantes de Slater.

Cada función de onda de un término atómico es una función propia de $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$. Por tanto, cuando se hace un cálculo de interacción de configuraciones, solamente han de incluirse en el desarrollo (11.17) funciones de configuración que tengan los mismos valores propios de $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$ que el estado bajo consideración. Por ejemplo, el término fundamental $1s^2$ del helio es ^1S, que tiene $L = 0$ y $S = 0$. La configuración electrónica $1s2p$ genera únicamente términos ^1P y ^3P, de modo que solo da lugar a estados con $L = 1$. No pueden utilizarse funciones de configuración que provengan de la configuración $1s2p$ en la función CI (11.17) para el estado fundamental del helio.

Paridad de los estados atómicos. Consideremos el Hamiltoniano atómico (11.1). En la Sección 7.5, demostramos que el operador paridad $\hat{\Pi}$ conmuta con el operador energía cinética. La cantidad $1/r_i$ en (11.1) es $r_i^{-1} = (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{-1/2}$. Al reemplazar cada coordenada por su

negativa, $1/r_i$ queda inalterada. Además,

$$r_{ij}^{-1} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$$

y la inversión tampoco afecta a $1/r_{ij}$. Así pues, $\hat{\Pi}$ conmuta con el Hamiltoniano atómico, y podemos escoger las funciones de onda atómicas de modo que tengan paridad definida.

Para un átomo monoelectrónico, la función de onda espacial es $\psi = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. La función radial no cambia con la inversión, y la paridad queda determinada por el factor angular. En el Problema 7.23 demostramos que Y_l^m es una función par cuando l es par, y es una función impar cuando l es impar. Así pues, los estados de átomos monoelectrónicos tienen paridad par o impar según que l sea par o impar.

Consideremos ahora un átomo con n electrones. En la aproximación del campo central de Hartree-Fock, escribimos la función de onda como un determinante de Slater (o combinación lineal de determinantes de Slater) de espín-orbitales. La función de onda es una suma de términos, cada uno de ellos con un factor espacial de la forma

$$R_1(r_1) \cdots R_n(r_n) Y_{l_1}^{m_1}(\theta_1, \phi_1) \cdots Y_{l_n}^{m_n}(\theta_n, \phi_n)$$

La paridad de este producto está determinada por los factores armónicos esféricos. Vemos que el producto es una función par o impar dependiendo de que $l_1 + l_2 + \cdots + l_n$ sea un número par o impar. Por tanto, la paridad de un estado atómico se obtiene sumando los valores de l de los electrones en la configuración electrónica que da lugar al estado: Si $\sum_i l_i$ es un número par, entonces ψ es una función par, y si $\sum_i l_i$ es impar, entonces ψ es impar. Por ejemplo, la configuración $1s^2 2s 2p^3$ tiene $\sum_i l_i = 0 + 0 + 0 + 1 + 1 + 1 = 3$, y todos los estados que origina esta configuración electrónica tienen paridad impar. (Nuestro razonamiento esta basado en la aproximación SCF para ψ, pero las conclusiones son válidas para la ψ exacta.)

Momento angular electrónico total y niveles atómicos. El ***momento angular electrónico total*** **J** de un átomo es el vector suma de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos totales:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \textbf{(11.61)*}$$

El operador $\hat{\mathbf{J}}$ para el momento angular electrónico total conmuta con el Hamiltoniano atómico, de modo que podemos caracterizar un estado atómico mediante un número cuántico J, que toma los valores posibles [Ecuación (11.39)]

$$L + S,\ L + S - 1,\ \ldots,\ |L - S| \quad (11.62)$$

Tenemos $\hat{J}^2\psi = J(J+1)\hbar^2\psi$.

Para el Hamiltoniano atómico (11.1), todos los estados que pertenecen al mismo término tienen la misma energía. Sin embargo, cuando se incluye la interacción espín-órbita (Sección 11.6) en $\hat{H}$, se obtiene que el valor del número cuántico J afecta ligeramente a la energía. Por tanto, los estados que pertenecen al mismo término, pero que tienen diferentes valores de J, tendrán energías ligeramente diferentes. El conjunto de estados que pertenecen al mismo término y que tienen el mismo valor de J constituye un ***nivel*** atómico. Las energías de los diferentes niveles pertenecientes al mismo término son ligeramente diferentes. (*Véase* Figura 11.6.) Para denotar un nivel, se añade el valor de J como un subíndice a la derecha del símbolo del término. Cada nivel está $(2J + 1)$ veces degenerado, correspondiendo a los $2J + 1$ valores de M_J, donde $M_J\hbar$ es la componente z del momento angular electrónico total **J**. Cada nivel está formado por $2J + 1$ ***estados*** de igual energía.

EJEMPLO Obtenga los niveles de un término ^3P y dé la degeneración de cada nivel.

Para un término ^3P, $2S + 1 = 3$, $S = 1$, y, según la Ecuación (11.42), $L = 1$. Con $L = 1$ y $S = 1$, la Ecuación (11.62) da $J = 2, 1, 0$. Los niveles son $^3P_2$, $^3P_1$, y $^3P_0$.

El nivel $^3P_2$ tiene $J = 2$, y $2J + 1 = 5$ valores de M_J, que son -2, -1, 0, 1 y 2. El nivel $^3P_2$ está 5 veces degenerado. El nivel $^3P_1$ está $2(1) + 1 = 3$ veces degenerado. El nivel $^3P_0$ tiene $2J + 1 = 1$ estado, y es no degenerado.

El número total de estados para los tres niveles $^3P_2$, $^3P_1$ y $^3P_0$ es $5 + 3 + 1$. Cuando se desprecia la interacción espín-órbita, tenemos un término ^3P, que consiste en $(2L + 1)(2S + 1) = 3(3) = 9$ estados de igual energía. Con la interacción espín-órbita, el término 9 veces degenerado se divide en tres niveles finamente espaciados: el $^3P_2$, con 5 estados; el $^3P_1$, con 3 estados; y el $^3P_0$, con un estado. El número total de estados es el mismo para el término ^3P que para los tres niveles a los que da origen este término.

La cantidad $2S + 1$ se denomina ***multiplicidad de espín electrónico*** (o *multiplicidad*) del término. Si $L \geq S$, los valores posibles de J en la Ecuación (11.62) van desde $L + S$ hasta $L - S$, y son, en total, $2S + 1$. Si $L \geq S$, la multiplicidad de espín da el número de niveles que se originan en un término dado. Para $L < S$, los valores de J van desde $S + L$ hasta $S - L$, y son, en total, $2L + 1$. En este caso, la multiplicidad de espín es mayor que el número de niveles. Por ejemplo, si $L = 0$ y $S = 1$ (un término ^3S), la multiplicidad de espín es 3, pero solamente hay un valor posible de J, que es $J = 1$. Para $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \ldots$, se usan las palabras ***singlete, doblete, triplete, cuartete, quintete, sextete,...*** para designar la multiplicidad de espín. El símbolo del nivel $^3P_1$ se lee como "triplete P uno".

Para átomos ligeros, las interacciones espín-órbita son muy pequeñas, y la separación entre los niveles de un término es muy pequeña. Como se observa en la Figura 11.6 de la Sección 11.7, la separación entre los niveles $^3P_0$, $^3P_1$ y $^3P_2$ del término ^3P $1s2p$ del helio, es mucho menor que la separación entre los términos ^1P y ^3P de la configuración $1s2p$.

Términos y niveles del hidrógeno y del helio. El átomo de hidrógeno tiene un electrón. Por tanto, $L = l$ y $S = s = \frac{1}{2}$. Los valores posibles de J son $L + \frac{1}{2}$ y $L - \frac{1}{2}$, salvo para $L = 0$, donde la única posibilidad es $J = \frac{1}{2}$. Cada configuración electrónica da lugar a un solo término, que está compuesto por un nivel si $L = 0$, y por dos niveles si $L \neq 0$. La configuración del estado fundamental $1s$ da el término ^2S, que está formado por un sólo nivel $^2S_{1/2}$, y este nivel está doblemente degenerado ($M_J = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). La configuración $2p$ también da lugar a dos niveles, $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. Aquí, el nivel $^2P_{3/2}$ está cuadruplemente degenerado, y el nivel $^2P_{1/2}$ está doblemente degenerado. Hay, pues, $2 + 4 + 2 = 8$ estados con $n = 2$, de acuerdo con lo visto anteriormente.

La configuración del estado fundamental del helio $1s^2$ es una subcapa cerrada, y da lugar al único nivel $^1S_0$, que es no degenerado ($M_J = 0$). La configuración excitada $1s2s$ da lugar a dos términos ^1S y ^3S, cada uno de ellos con un nivel. El nivel $^1S_0$ es no degenerado, y el nivel $^3S_1$ es triplemente degenerado. La configuración $1s2p$ da lugar a los términos ^1P y ^3P. El término ^3P tiene tres niveles, $^3P_2$, $^3P_1$ y $^3P_0$, y el término ^1P tiene un único nivel, $^1P_1$.

Tablas de niveles de energía atómicos. Los niveles de energía determinados espectroscópicamente para átomos con números atómicos inferiores a 90 están dados en las tablas de C.E. Moore y otros: C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards Circular 467, vols I, II y III, 1949, 1952 y 1958, Washington D.C.; estas tablas se han impreso como Natl. Bur. Stand. Publ. NSRDS-NBS 35, 1971; W.C. Martin et al., *Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Elements*, Natl. Bur. Stand. Publ. NSRDS-NBS 60, Washington, D.C., 1978. Las tablas de Moore se han revisado en C.E. Moore, Natl. Bur. Stand. Publ. NSRDS-NBS 3, Secciones 1-11, 1965-1985, y en artículos del *Journal of Physical and Chemical Reference Data*.

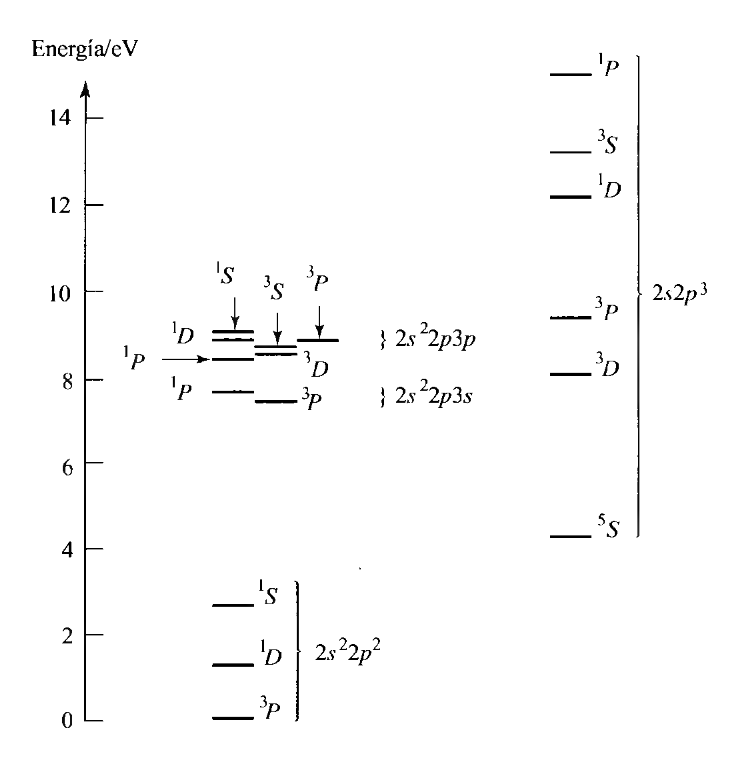


FIGURA 11.4 Energías de algunos términos del átomo de carbono.

Estas tablas contienen también niveles de muchos iones atómicos. Los espectroscopistas usan el símbolo I para referirse a un átomo neutro, el símbolo II para referirse a un átomo ionizado una vez, y así sucesivamente. Así pues, el símbolo C III se refiere al ión C^{2+}.

En las tablas, se toma como nivel cero de energía el nivel de energía más bajo del átomo, y las energías E_i se dan como E_i/hc en cm^{-1}, donde h y c son la constante de Planck y la velocidad de la luz. La diferencia entre los valores de E/hc para dos niveles, proporciona el número de ondas [Ecuación (4.65)] de la transición espectroscópica entre esos dos niveles (suponiendo que la transición está permitida). Una energía E de 1 eV corresponde a $E/hc = 8065.5\ \text{cm}^{-1}$ (Problema 11.26).

La Figura 11.4 muestra las energías de algunos términos del átomo de carbono. La separación entre los niveles de cada término es demasiado pequeña para que pueda verse en esta figura.

11.6 INTERACCIÓN ESPÍN-ÓRBITA

El Hamiltoniano atómico (11.1) no contiene el espín electrónico. En realidad, la existencia del espín supone la inclusión de un término adicional usualmente pequeño en el Hamiltoniano. Este término, llamado ***interacción espín-órbita***, desdobla los términos atómicos en niveles. La interacción espín-órbita es un efecto relativista, y se deduce correctamente empleando el tratamiento relativista de Dirac del electrón. En esta sección, se da un descripción cualitativa del origen de la interacción espín-órbita.

Si imaginamos que vamos montados en un electrón de un átomo, desde nuestro punto de vista el núcleo se mueve alrededor del electrón (como el Sol parece moverse alrededor de la Tierra.) Este aparente movimiento del núcleo produce un campo magnético que interacciona con el momento

magnético intrínseco (de espín) del electrón, dando lugar al término de interacción espín-órbita del Hamiltoniano. La energía de interacción de un momento magnético **m** con un campo magnético **B** viene dada por la Ecuación (6.131) como $-\mathbf{m}\cdot\mathbf{B}$. El momento magnético de espín del electrón $\mathbf{m}_S$ es proporcional a su espín **S** [Ecuación (10.7)], y el campo magnético que crea el movimiento nuclear aparente es proporcional al momento angular orbital del electrón **L**. La interacción espín-órbita es, por tanto, proporcional a $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$. El producto escalar de **L** por **S** depende de la orientación relativa de estos dos vectores. El momento angular electrónico total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ depende también de la orientación relativa de **L** y **S**, de modo que la energía de interacción espín-órbita depende de J [Ecuación (11.67)].

Cuando se lleva a cabo una deducción relativista correcta del término de interacción espín-órbita $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ del Hamiltoniano atómico, se obtiene que, para un átomo monoelectrónico, dicho término viene dado por (*véase* Bethe y Jackiw, Capítulos 8 y 23)

$$\hat{H}_{\text{S.O.}} = \frac{1}{2m_ec^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}} \tag{11.63}$$

donde V es la energía potencial que experimenta el electrón en el átomo. Un modo de determinar $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ para un átomo polielectrónico es despreciar primero el término $\hat{H}_{\text{S.O.}}$, y llevar a cabo un cálculo SCF (Sección 11.1), usando la aproximación del campo central para obtener una energía potencial efectiva $V_i(r_i)$ para cada electrón i en el campo de los núcleos y de los otros electrones vistos como nubes de carga [Ecuaciones (11.7) y (11.8)]. Sumando entonces los términos del tipo (11.63) para todos los electrones, se obtiene

$$\hat{H}_{\text{S.O.}} \approx \frac{1}{2m_ec^2}\sum_i \frac{1}{r_i}\frac{dV_i(r_i)}{dr_i}\hat{\mathbf{L}}_i\cdot\hat{\mathbf{S}}_i = \sum_i \xi_i(r_i)\hat{\mathbf{L}}_i\cdot\hat{\mathbf{S}}_i \tag{11.64}$$

donde la definición de $\xi_i(r_i)$ es evidente, y donde $\hat{\mathbf{L}}_i$ y $\hat{\mathbf{S}}_i$ son los operadores de los momentos angulares orbital y de espín del electrón i.

El cálculo de la energía de interacción espín-órbita $E_{\text{S.O.}}$ para obtener las funciones propias y los valores propios del operador $\hat{H}_{(11.1)} + \hat{H}_{\text{S.O.}}$, donde $\hat{H}_{(11.1)}$ es el Hamiltoniano de la Ecuación (11.1), es difícil. Por ello, se aproxima normalmente $E_{\text{S.O.}}$ usando la teoría de perturbaciones. Salvo para el caso de átomos pesados, el efecto de $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ es pequeño comparado con el efecto de $\hat{H}_{(11.1)}$, de modo que puede usarse la teoría de perturbaciones de primer orden para estimar $E_{\text{S.O.}}$.

La Ecuación (9.22) da $E_{\text{S.O.}} \approx \langle\psi|\hat{H}_{\text{S.O.}}|\psi\rangle$, donde ψ es una función propia de $\hat{H}_{(11.1)}$. Para un átomo monoelectrónico,

$$E_{\text{S.O.}} \approx \langle\psi|\xi(r)\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}|\psi\rangle \tag{11.65}$$

Tenemos

$$\mathbf{J}\cdot\mathbf{J} = (\mathbf{L}+\mathbf{S})\cdot(\mathbf{L}+\mathbf{S}) = L^2 + S^2 + 2\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$$
$$\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = \tfrac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$
$$\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{S}}\,\psi = \tfrac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)\psi = \tfrac{1}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]\hbar^2\psi$$

puesto que ψ sin perturbar es una función propia de $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ y $\hat{J}^2$. Por tanto,

$$E_{\text{S.O.}} \approx \tfrac{1}{2}\langle\xi\rangle\hbar^2[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \tag{11.66}$$

Para un átomo polielectrónico, puede demostrarse (*Bethe y Jackiw*, pág. 164) que la energía de interacción espín-órbita es

$$E_{\text{S.O.}} \approx \tfrac{1}{2}A\hbar^2[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \tag{11.67}$$

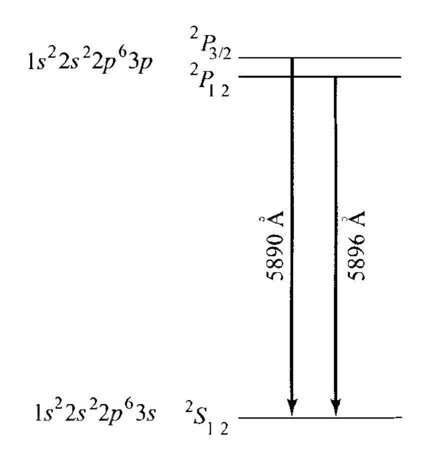


FIGURA 11.5 Estructura fina de la línea D del sodio.

donde A es una constante para un término dado; es decir, A depende de L y S, pero no de J. La Ecuación (11.67) muestra que cuando incluimos la interacción espín-órbita, la energía de un estado atómico pasa a depender de su momento angular electrónico total J. Así pues, los términos atómicos se desdoblan en niveles, cada uno de los cuales tiene un valor J diferente. Por ejemplo, la configuración $1s^22s^22p^63p$ del sodio tiene un único término ^2P, que está formado por dos niveles, $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. El desdoblamiento de estos niveles da lugar a la *estructura fina* observada experimentalmente de la línea D del sodio (Figura 11.5). Los niveles de un término dado se dice que forman su *estructura multiplete.*

¿Qué pasa con el orden de los niveles de un término dado?. Puesto que L y S son iguales para dichos niveles, sus energías relativas están determinadas, de acuerdo con la Ecuación (11.67), por el término $AJ(J+1)$. Si A es positiva, el nivel con menor valor de J es el más bajo, y se dice que el multiplete es ***regular***. Si A es negativa, el nivel con el mayor valor de J es el más bajo, y se dice que el multiplete es ***invertido***. Para una configuración con solamente una subcapa parcialmente llena, se aplican normalmente las siguientes reglas: *Si esta subcapa está llena menos de la mitad, el multiplete es regular, y si esta subcapa está llena más de la mitad, el multiplete es invertido.* (Existen unas cuantas excepciones.) Para el caso de una capa semillena, *véase* Problema 11.25.

EJEMPLO Obtenga el nivel fundamental del átomo de oxígeno.

La configuración electrónica fundamental es $1s^22s^22p^4$. La Tabla 11.2 da los términos ^1S, ^1D y ^3P para esta configuración. Según la regla de Hund, el término ^3P es el más bajo. [Puede usarse alternativamente un diagrama como el (11.48) para llegar a la conclusión de que el término ^3P es el más bajo.] El término ^3P tiene $L=1$ y $S=1$, así que los valores posibles de J son 2, 1 y 0. Los niveles de este término son $^3P_2$, $^3P_1$ y $^3P_0$. La ocupación de la subcapa $2p$ supera la mitad, de modo que la regla que acabamos de dar predice que el multiplete es invertido y que el nivel $^3P_2$ es el más bajo. Este es el nivel fundamental de O.

11.7 EL HAMILTONIANO ATÓMICO

El Hamiltoniano de un átomo puede dividirse en tres partes:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}} + \hat{H}_{\text{S.O.}} \qquad (11.68)$$

donde $\hat{H}^0$ es la suma de Hamiltonianos hidrogenoides:

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{Ze'^2}{r_i} \right) \tag{11.69}$$

$\hat{H}_{rep}$ contiene las repulsiones interelectrónicas:

$$\hat{H}_{\text{rep}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e'^2}{r_{ij}} \tag{11.70}$$

y $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ es la interacción espín-órbita (11.64):

$$\hat{H}_{\text{S.O.}} = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \tag{11.71}$$

Si consideramos solamente $\hat{H}^0$, todos los estados atómicos correspondientes a la misma *configuración* electrónica son degenerados. Al efectuar la suma incluida en $\hat{H}_{\text{rep}}$ se resuelve la degeneración entre estados con valores diferentes de L, de S, o de ambos, desdoblando de este modo cada configuración en *términos.* Si añadimos a continuación $\hat{H}_{\text{S.O.}}$, cada término se separa en *niveles.* Cada nivel está formado por *estados* con el mismo valor de J, y está $(2J + 1)$ veces degenerado, de acuerdo con los valores posibles de M_J.

Podemos romper la degeneración de cada nivel aplicando un campo magnético externo (el *efecto Zeeman*). Si $\mathbf{B}$ es el campo aplicado, tenemos el término adicional en el Hamiltoniano [Ecuación (6.131)]

$$\hat{H}_B = -\hat{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{B} = -(\hat{\mathbf{m}}_L + \hat{\mathbf{m}}_S) \cdot \mathbf{B} \tag{11.72}$$

donde se incluyen los momentos magnéticos orbital y de espín. Usando $\mathbf{m}_L = -(e/2m_e)\mathbf{L}$, $\mathbf{m}_S = -(e/m_e)\mathbf{S}$, y $\beta_e \equiv e\hbar/2m_e$ [Ecuaciones (6.128), (10.57) y (6.130)], tenemos

$$\hat{H}_B = \beta_e \hbar^{-1}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = \beta_e \hbar^{-1}(\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} = \beta_e B \hbar^{-1}(\hat{J}_z + \hat{S}_z) \tag{11.73}$$

donde β_e es el magnetón de Bohr, y el eje z se hace coincidir con la dirección del campo. Si el campo externo es relativamente débil, su efecto será menor que el de la interacción espín órbita, y el efecto del campo puede calcularse usando la teoría de perturbaciones de primer orden. Puesto que $\hat{J}_z\psi = M_J\hbar\psi$, la energía de interacción con el campo aplicado es

$$E_B = \langle\psi|\hat{H}_B|\psi\rangle = \beta_e B M_J + \beta_e B \hbar^{-1}\langle S_z\rangle$$

La evaluación de $\langle S_z\rangle$ (*Bethe y Jackiw*, pág. 169) proporciona el resultado final para un campo débil

$$E_B = \beta_e g B M_J \tag{11.74}$$

donde g (el *factor de Landé*) viene dado por

$$g = 1 + \frac{[J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)]}{2J(J+1)} \tag{11.75}$$

Así pues, el campo externo separa cada nivel en $2J+1$ estados, cada uno ellos con un valor diferente de M_J.

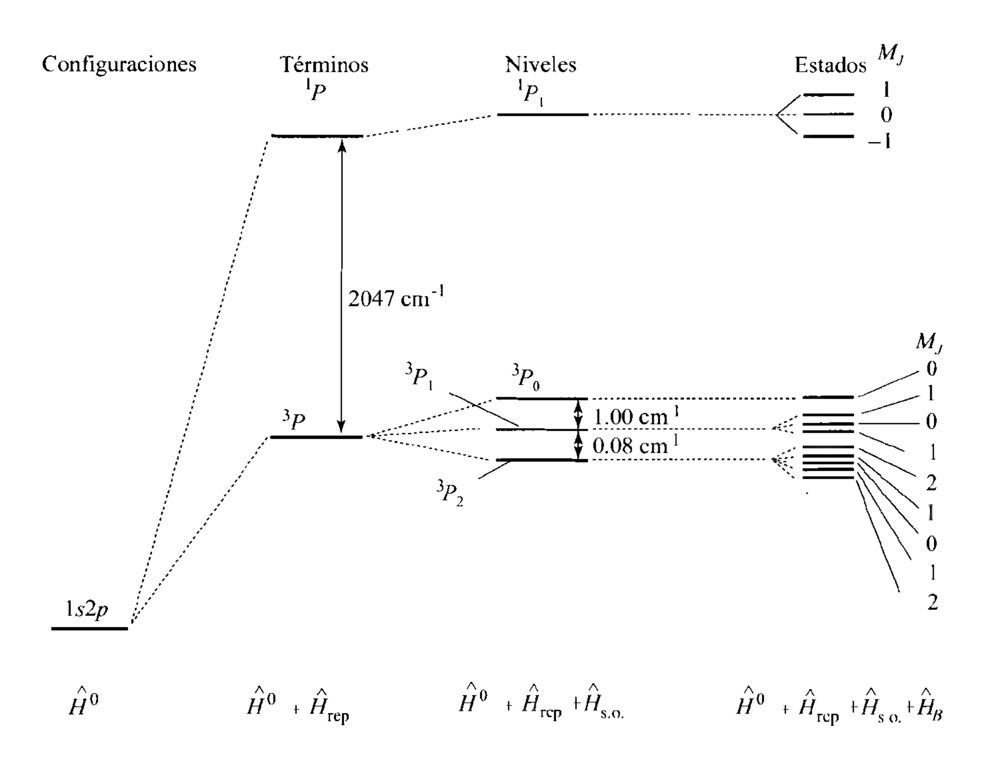


FIGURA 11.6 Efecto de la inclusión de términos sucesivos en el Hamiltoniano atómico para la configuración $1s2p$ del helio. $\hat{H}_B$ no es parte del Hamiltoniano atómico sino, que se debe a la aplicación de un campo magnético.

La Figura 11.6 muestra lo que ocurre cuando consideramos las sucesivas interacciones en un átomo, empleando la configuración $1s2p$ del helio como ejemplo.

Hemos basado nuestra discusión en un esquema en el que primero hemos sumado los momentos angulares orbitales electrónicos individuales para formar el vector momento angular orbital total, haciendo lo mismo con los espines: $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$, y $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$. Hemos combinado después $\mathbf{L}$ y $\mathbf{S}$ para obtener $\mathbf{J}$. Éste el el esquema llamado ***acoplamiento de Russell-Saunders*** (o *acoplamiento L-S*), y es apropiado cuando la energía de interacción espín-órbita es pequeña comparada con la energía de repulsión interelectrónica. Los operadores $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ conmutan con $\hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}}$, pero cuando se incluye $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ en el Hamiltoniano, $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ ya no conmutan con $\hat{H}$. ($\hat{\mathbf{J}}$ no conmuta con $\hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}} + \hat{H}_{\text{S.O.}}$.) Si la interacción espín-órbita es pequeña, entonces $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ "casi" conmutan con $\hat{H}$, y el acoplamiento L-S es válido.

Conforme aumenta el número atómico, la velocidad media v de los electrones y, por tanto, v/c aumentan, y con ello aumentan también los efectos relativistas, como la interacción espín-órbita. Para átomos con número atómico muy alto, la interacción espín-órbita supera a la energía de repulsión interelectrónica, y no cabe considerar que $\hat{\mathbf{L}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$ conmuten con $\hat{H}$; el operador $\hat{\mathbf{J}}$ sí que sigue conmutando, sin embargo, con $\hat{H}$. En este caso, añadimos primero $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ a $\hat{H}^0$, y después consideramos $\hat{H}_{\text{rep}}$. Esto corresponde a combinar primero los momentos angulares orbital y de espín de cada electrón para obtener un momento angular $\mathbf{j}_i$ de cada electrón: $\mathbf{j}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$. Sumamos a continuación los momentos angulares $\mathbf{j}_i$ para obtener el momento angular electrónico total: $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$. Este esquema se llama *acoplamiento j-j*. Para la mayoría de los átomos pesados, se da un situación intermedia entre los acoplamientos L-S y j-j, y los cálculos son difíciles.

Existen varios efectos más que deben incluirse en el Hamiltoniano atómico. El tamaño finito del núcleo y el efecto del movimiento nuclear cambian ligeramente la energía (*Bethe y Salpeter*, págs. 102, 166, 351). Hay un término relativista pequeño debido a la interacción entre los momentos magnéticos de espín de los electrones (*interacción espín-espín*). Deberíamos tener en cuenta también el cambio relativista de la masa electrónica con la velocidad. Este efecto es apreciable para electrones de capa interna de átomos pesados, para los que las velocidades electrónicas medias no son despreciables, en comparación con la velocidad de la luz.

Si el núcleo tiene un espín diferente de cero, el momento magnético de espín nuclear interacciona con los momentos magnéticos orbital y de espín electrónicos, dando lugar a la *estructura hiperfina* atómica. El *momento angular de espín nuclear* **I** se suma vectorialmente con el momento angular electrónico total **J** para dar el *momento angular total* **F** del átomo: $\mathbf{F} = \mathbf{I} + \mathbf{J}$. Consideremos, por ejemplo, el estado fundamental del átomo de hidrógeno. El espín del protón es $\frac{1}{2}$, de modo que $I = \frac{1}{2}$, y también $J = \frac{1}{2}$. Por tanto, el número cuántico F puede valer 0 o 1, según que los espines del protón y del electrón sean paralelos o antiparalelos. La transición $F = 1 \rightarrow 0$ da una línea a 1420 MHz, que es la línea de 21 cm emitida por los átomos de hidrógeno en el espacio exterior. En 1951, Ewen y Purcell colocaron una antena con forma de cuernos en la ventana del laboratorio de física de Harward y detectaron esta línea. La frecuencia del desdoblamiento hiperfino del estado fundamental del hidrógeno es una de las constantes físicas medidas con más precisión: $1420.405751767 \pm 0.000000001$ MHz [L. Essen et al., *Nature*, **229**, 110 (1971)].

11.8 LAS REGLAS DE CONDON-SLATER

En la aproximación de Hartree-Fock, la función de onda de un átomo (o molécula) es un determinante de Slater o una combinación lineal de determinantes de Slater [por ejemplo, Ecuación (10.44)]. Una función de onda de interacción de configuraciones, del tipo (11.17), es una combinación lineal de muchos determinantes de Slater. Para calcular la energía, y otras propiedades de los átomos y moléculas, usando funciones de onda de Hartree-Fock o de interacción de configuraciones, debemos ser capaces de evaluar integrales de la forma $\langle D'|\hat{B}|D\rangle$, donde D y D' son determinantes de Slater de espín-orbitales ortogonales, y $\hat{B}$ es un operador.

Cada espín-orbital u_i es un producto de un orbital espacial θ_i por una función de espín σ_i, donde σ_i puede ser α o β. Tenemos $u_i = \theta_i\sigma_i$, y $\langle u_i(1)|u_j(1)\rangle = \delta_{ij}$, donde $\langle u_i(1)|u_j(1)\rangle$ implica una suma sobre las coordenadas de espín del electrón 1 y una integración sobre sus coordenadas espaciales. Si u_i y u_j tienen diferentes funciones de espín, entonces la Ecuación (10.12) asegura la ortogonalidad de u_i y u_j; si u_i y u_j tienen la misma función de espín, su ortogonalidad se debe a los orbitales espaciales θ_i y θ_j.

Para un sistema de n electrones, D es

$$D = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \cdots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \cdots & u_n(2) \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots & \cdots\cdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \cdots & u_n(n) \end{vmatrix} \tag{11.76}$$

Un ejemplo con $n = 3$ es el de la Ecuación (10.40). D' tiene la misma forma que D, salvo que $u_1, u_2, \ldots, u_n$ se reemplazan por $u'_1, u'_2, \ldots, u'_n$.

Supondremos que las columnas de D y D' se ordenan de manera que tengan el menor número posible de columnas coincidentes a la izquierda. Por ejemplo, si fuésemos a trabajar con los determinantes de Slater $|1s\overline{1s}2s3p_0|$ y $|1s\overline{1s}3p_04s|$, intercambiaríamos las columnas tercera y cuarta

TABLA 11.3 Reglas de Condon-Slater

D y D' difieren en	$\left\langle D' \middle\| \sum_{i=1}^{n} \hat{f}_i \middle\| D \right\rangle$	$\left\langle D' \middle\| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} \middle\| D \right\rangle$
ningún espín-orbital	$\sum_{i=1}^{n} \langle u_i(1)\|\hat{f}_1\|u_i(1)\rangle$	$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [\langle u_i(1)u_j(2)\|\hat{g}_{12}\|u_i(1)u_j(2)\rangle$ $- \langle u_i(1)u_j(2)\|\hat{g}_{12}\|u_j(1)u_i(2)\rangle]$
un espín-orbital $u'_n \neq u_n$	$\langle u'_n(1)\|\hat{f}_1\|u_n(1)\rangle$	$\sum_{j=1}^{n-1} [\langle u'_n(1)u_j(2)\|\hat{g}_{12}\|u_n(1)u_j(2)\rangle$ $- \langle u'_n(1)u_j(2)\|\hat{g}_{12}\|u_j(1)u_n(2)\rangle]$
dos espín-orbitales $u'_n \neq u_n$, $u'_{n-1} \neq u_{n-1}$	0	$\langle u'_n(1)u'_{n-1}(2)\|\hat{g}_{12}\|u_n(1)u_{n-1}(2)\rangle$ $- \langle u'_n(1)u'_{n-1}(2)\|\hat{g}_{12}\|u_{n-1}(1)u_n(2)\rangle$
tres o más espín-orbitales	0	0

del primer determinante (multiplicandolo por tanto por -1), y tomaríamos $D = |1s\overline{1s}3p_0 2s|$ y $D' = |1s\overline{1s}3p_0 4s|$.

El operador $\hat{B}$ tiene típicamente la forma

$$\hat{B} = \sum_{i=1}^{n} \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} \tag{11.77}$$

donde el *operador monoelectrónico* $\hat{f}_i$ incluye solamente los operadores coordenada y momento del electrón i, y el *operador bielectrónico* $\hat{g}_{ij}$ incluye los operadores coordenada y momento de los electrones i y j. Por ejemplo. si $\hat{B}$ es el operador Hamiltoniano atómico (11.1), entonces $\hat{f}_i = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_i^2 - Ze'^2/r_i$, y $\hat{g}_{ij} = e'^2/r_{ij}$.

Condon y Slater demostraron que la integral de n electrones $\langle D'|\hat{B}|D\rangle$ puede reducirse a sumas de integrales mono y bielectrónicas. La deducción de estas fórmulas de Condon y Slater utiliza la expresión del determinante del Problema 8.18 junto con la ortonormalidad de los espín-orbitales. (*Véase* Parr, págs. 23-27 para la deducción.) En la Tabla 11.3 se dan las fórmulas de Condon y Slater.

En la Tabla 11.3, cada elemento de matriz de $\hat{g}_{12}$ implica la suma sobre las coordenadas de espín de los electrones 1 y 2 y la integración sobre el rango completo de las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2. Cada elemento de matriz de $\hat{f}_1$ implica la suma sobre la coordenada de espín del electrón i y la integración sobre sus coordenadas espaciales. Las variables en las sumas y en las integrales definidas son variables mudas.

Si los operadores $\hat{f}_i$ y $\hat{g}_{ij}$ no incluyen el espín, las expresiones de la Tabla 11.3 pueden simplificarse. Tenemos $u_i = \theta_i \sigma_i$, y

$$\langle u_i(1)|\hat{f}_1|u_i(1)\rangle = \int \theta_i^*(1)\hat{f}_1\theta_i(1)\,dv_1 \sum_{m_{s1}} \sigma_i^*(1)\sigma_i(1)$$
$$= \int \theta_i^*(1)\hat{f}_1\theta_i(1)\,dv_1 = \langle \theta_i(1)|\hat{f}_1|\theta_i(1)\rangle$$

puesto que σ_i está normalizada. Usando este resultado y la ortonormalidad de σ_i y σ_j, obtenemos

para el caso $D = D'$ (Problema 11.33)

$$\left\langle D \left| \sum_{i=1}^{n} \hat{f}_i \right| D \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \theta_i(1) | \hat{f}_i | \theta_i(1) \rangle \tag{11.78}$$

$$\left\langle D \left| \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} \right| D \right\rangle = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [\langle \theta_i(1)\theta_j(2) | \hat{g}_{12} | \theta_i(1)\theta_j(2) \rangle$$
$$- \delta_{m_{s,i}, m_{s,j}} \langle \theta_i(1)\theta_j(2) | \hat{g}_{12} | \theta_j(1)\theta_i(2) \rangle] \tag{11.79}$$

donde $\delta_{m_{s,i}, m_{s,j}}$ es 0 ó 1, dependiendo de si $m_{s,i} \neq m_{s,j}$ o $m_{s,i} = m_{s,j}$. Para otras integrales, se obtienen expresiones similares.

Utilicemos estas ecuaciones para evaluar la integral $\langle D | \hat{H} | D \rangle$, donde $\hat{H}$ es el Hamiltoniano de un átomo con n electrones en el que se ha despreciado la interacción espín-órbita, y D es un determinante de Slater de n espín-orbitales. Tenemos $\hat{H} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_i \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$, donde $\hat{f}_i = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_i^2 - Ze'^2/r_i$, y $\hat{g}_{ij} = e'^2/r_{ij}$. Introduciendo las integrales de Coulomb y de intercambio de la Ecuación (9.102), y usando las Ecuaciones (11.78) y (11.79), tenemos

$$\langle D | \hat{H} | D \rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \theta_i(1) | \hat{f}_1 | \theta_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} (J_{ij} - \delta_{m_{s,i}, m_{s,j}} K_{ij}) \tag{11.80}$$

$$J_{ij} = \langle \theta_i(1)\theta_j(2) | e'^2/r_{12} | \theta_i(1)\theta_j(2) \rangle \qquad K_{ij} = \langle \theta_i(1)\theta_j(2) | e'^2/r_{12} | \theta_j(1)\theta_i(2) \rangle \tag{11.81}$$

$$\hat{f}_1 = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - Ze'^2/r_1 \tag{11.82}$$

La delta de Kronecker en la Ecuación (11.80) proviene de la ortonormalidad de las funciones de espín monoelectrónicas.

Como ejemplo, consideremos el átomo de Li. La aproximación SCF para la función de onda del estado fundamental ψ es el determinante de Slater $D = |1s\bar{1s}2s|$. Los espín-orbitales son $u_1 = 1s\alpha$, $u_2 = 1s\beta$ y $u_3 = 2s\alpha$. Los orbitales espaciales son $\theta_1 = 1s$, $\theta_2 = 1s$ y $\theta_3 = 2s$. Tenemos $J_{12} = J_{1s1s}$ y $J_{13} = J_{23} = J_{1s2s}$. Puesto que $m_{s_1} \neq m_{s_2}$ y $m_{s_2} \neq m_{s_3}$, la única integral de intercambio que aparece en la expresión de la energía es $K_{13} = K_{1s2s}$. Tenemos integrales de intercambio solamente entre los espín-orbitales con el mismo espín. La Ecuación (11.80) proporciona, para la energía SCF,

$$E = \langle D | \hat{H} | D \rangle = 2\langle 1s(1) | \hat{f}_1 | 1s(1) \rangle + \langle 2s(1) | \hat{f}_1 | 2s(1) \rangle + J_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

Los términos que implican $\hat{f}_1$ son energías hidrogenoides, y su suma es igual a la $E^{(0)}$ de la Ecuación (10.48). Los términos restantes son iguales a la $E^{(1)}$ de la Ecuación (10.53). Como notamos al principio de la Sección 9.4, $E^{(0)} + E^{(1)}$ es igual a la integral variacional $\langle D | \hat{H} | D \rangle$, así que se confirma la validez de las reglas de Condon-Slater en este caso.

Para un átomo que tenga solamente subcapas cerradas (por ejemplo, el estado fundamental de Be con la configuración $1s^2 2s^2$), los n electrones ocupan $n/2$ espín-orbitales diferentes, de modo que $\theta_1 = \theta_2$, $\theta_3 = \theta_4$, y así sucesivamente. Sea $\phi_1 \equiv \theta_1 = \theta_2$, $\phi_2 \equiv \theta_3 = \theta_4, \ldots, \phi_{n/2} \equiv \theta_{n-1} = \theta_n$. Si se reescribe la Ecuación (11.80) usando las funciones ϕ en lugar de las funciones θ, se obtiene (Problema 11.34) para la energía SCF del término ^1S producido por una configuración de subcapa cerrada

$$E = \langle D | \hat{H} | D \rangle = 2\sum_{i=1}^{n/2} \langle \phi_i(1) | \hat{f}_1 | \phi_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{11.83}$$

donde $\hat{f}_1$ está dado por la Ecuación (11.82), y donde J_{ij} y K_{ij} tienen las formas dadas en la Ecuación (11.81), con θ_i y θ_j reemplazadas por ϕ_i y ϕ_j. Cada suma en la Ecuación (11.83) se extiende sobre los $n/2$ diferentes orbitales espaciales.

Por ejemplo, consideremos la configuración $1s^22s^2$. Tenemos $n = 4$, y los dos orbitales espaciales diferentes son el $1s$ y el $2s$. La suma doble en la Ecuación (11.83) es igual a $2J_{1s1s} - K_{1s1s} + 2J_{1s2s} - K_{1s2s} + 2J_{2s1s} - K_{2s1s} + 2J_{2s2s} - K_{2s2s}$. De la definición (11.81) se sigue que $J_{ii} = K_{ii}$. Los números 1 y 2 en la Ecuación (11.81) son variables mudas, y su intercambio no puede afectar al valor de las integrales. El intercambio de 1 y 2 en J_{ij} convierte a esta integral en la J_{ji}, por lo que $J_{ij} = J_{ji}$. El mismo razonamiento conduce a $K_{ij} = K_{ji}$. Así pues,

$$J_{ii} = K_{ii}, \qquad J_{ij} = J_{ji}, \qquad K_{ij} = K_{ji} \tag{11.84}$$

La utilización de la Ecuación (11.84) proporciona para las integrales de intercambio y Coulomb de la configuración $1s^22s^2$ el resultado $J_{1s1s} + J_{2s2s} + 4J_{1s2s} - 2K_{1s2s}$. Entre los dos electrones del orbital $1s$, sólo hay una interacción culombiana, lo que da el término J_{1s1s}. Cada electrón $1s$ interacciona con los electrones $2s$ para dar un total de cuatro interacciones $1s - 2s$, lo que se refleja en el término $4J_{1s2s}$. Como hemos señalado anteriormente, las integrales de intercambio aparecen solamente entre espín-orbitales con el mismo espín. Hay una integral de intercambio entre los espín-orbitales $1s\alpha$ y $2s\alpha$, y otra entre los espín-orbitales $1s\beta$ y $2s\beta$, lo que da el término $-2K_{1s2s}$.

La magnitud de las integrales de intercambio es normalmente mucho menor que la de las integrales de Coulomb [*véase*, por ejemplo, la Ecuación (9.113)].

11.9 RESUMEN

El método SCF de Hartree aproxima la función de onda atómica como un producto de orbitales espaciales monoelectrónicos [Ecuación (11.2)], y proporciona los mejores orbitales posibles de este tipo mediante un cálculo iterativo, en el que se supone que cada electrón se mueve en el campo producido por el núcleo y una nube de carga hipotética debida a los otros electrones.

El método de Hartree-Fock, más preciso, aproxima la función de onda como un producto antisimetrizado (determinante o determinantes de Slater) de espín-orbitales monoelectrónicos, y proporciona los mejores orbitales espaciales incluidos en los espín-orbitales. Los cálculos de Hartree-Fock se hacen generalmente desarrollando cada orbital como una combinación lineal de funciones de base, y resolviendo iterativamente las ecuaciones de Hartree-Fock (11.12). Los orbitales de tipo Slater (11.14) se usan con frecuencia como funciones de base en cálculos atómicos. La diferencia entre la energía no relativista exacta y la energía de Hartree-Fock es la energía de correlación del átomo (o molécula).

Para ir más allá de la aproximación de Hartree-Fock y aproximarnos a la energía y a la función de onda exactas, podemos usar la interacción de configuraciones (CI), que consiste en expresar ψ como una combinación lineal de funciones correspondientes a varias configuraciones electrónicas [Ecuación (11.17)].

Sean $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$ dos momentos angulares con números cuánticos j_1, m_1 y j_2, m_2, y sea $\mathbf{M}$ su suma: $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$. Hemos demostrado que, para el momento angular suma, $\hat{M}^2$ tiene los valores propios $J(J+1)\hbar^2$, y $\hat{M}_z$ tiene los valores propios $M_J\hbar$, donde los valores posibles de J y de M_J son $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \ldots, |j_1 - j_2|$, y $M_J = J, J-1, \ldots, -J$.

Para un átomo polielectrónico en el que la interacción espín-órbita es pequeña, los momentos angulares orbitales electrónicos individuales se suman para dar el momento angular orbital electrónico total ($\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i$), y lo mismo ocurre con los momentos angulares de espín ($\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$). Los valores propios de los operadores $\hat{L}^2$ y $\hat{S}^2$ para los cuadrados de los módulos de los momentos angulares orbital y de espín electrónicos totales son $L(L+1)\hbar^2$ y $S(S+1)\hbar$, respectivamente. Para electrones no equivalentes (electrones en diferentes subcapas), los valores posibles de L que provienen de una configuración electrónica dada se obtienen fácilmente usando la regla de la suma de momentos angulares (11.39), ignorando todas las subcapas cerradas. Para electrones equivalentes,

los valores posibles de L se encuentran consultando la Tabla 11.2a. Los valores posibles de S se obtienen usando la Ecuación (11.39) ignorando todos los electrones que están apareados.

Si se desprecia la interacción espín-órbita, los estados atómicos que tienen la misma energía tienen los mismos valores de L y S. Un conjunto de estados de igual energía con los mismos valores de L y S constituye un término. El término se denota mediante el símbolo $^{2S+1}(L)$, donde $2S+1$ es la llamada multiplicidad de espín, y (L) es una letra que representa el valor de L [*véase* la Ecuación (11.42)]. La degeneración de un término atómico es $(2L+1)(2S+1)$.

Cuando la interacción espín-órbita se tiene en cuenta, cada término se desdobla en cierto número de niveles, y cada nivel tiene un valor diferente del número cuántico J del momento angular electrónico total. El momento angular electrónico total es $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, y los valores propios de $\hat{J}^2$ son $J(J+1)\hbar$, donde J va desde $L+S$ hasta $|L-S|$ con incrementos enteros. El símbolo para un nivel es $^{2S+1}(L)_J$. Cada nivel está $(2J+1)$ veces degenerado, correspondientes a los $2J+1$ valores del número cuántico M_J, que van desde J hasta $-J$. La degeneración de un nivel atómico puede romperse aplicando un campo magnético externo, que desdobla cada nivel en $2J+1$ estados con energías ligeramente diferentes.

En resumen:

$$\text{Configuraciones} \xrightarrow[\text{interelectrónicas}]{\text{repulsiones}} \text{Términos} \xrightarrow[\text{espín-órbita}]{\text{interacción}} \text{Niveles} \xrightarrow[\text{externo}]{\text{campo}} \text{Estados}$$

Las reglas de Condon-Slater dan los valores de las integrales mono y bielectrónicas que incluyen determinantes de Slater, y pueden usarse para evaluar propiedades (tales como la energía) para una función de onda que sea una combinación lineal de determinantes de Slater.

PROBLEMAS

11.1 ¿Cuántos electrones pueden colocarse en: (a) una capa con número cuántico principal n; (b) una subcapa con números cuánticos n y l; (c) un orbital; (d) un espín-orbital?

11.2 Si $R(r_1)$ es el factor radial de la función t_1 en la ecuación diferencial de Hartree (11.9), escriba la ecuación diferencial que satisface R.

11.3 ¿Qué funciones STO tienen la misma forma que un OA hidrogenoide?

11.4 Estime la energía no relativista del orbital $1s$ de Ar; compruébela usando la Figura 11.2.

11.5 ¿En qué número atómico se produce el segundo cruce entre las energías de los orbitales $3d$ y $4s$ en la Figura 11.2? Tenga en cuenta la escala logarítmica. (Los datos espectrales atómicos muestran que el cruce ocurre en realidad entre los números atómicos 20 y 21.)

11.6 Compruebe las relaciones de conmutación del momento angular (11.32).

11.7 Demuestre que $m_1 + m_2 = M_J$ [Ecuación (11.34)] como sigue: aplique $\hat{M}_z = \hat{M}_{1z} + \hat{M}_{2z}$ a la Ecuación (11.33), sustituya esta última ecuación en la ecuación resultante, combine los términos, y utilice la independencia lineal de las funciones implicadas para deducir la Ecuación (11.34).

11.8 Demuestre que $[\hat{M}^2, \hat{M}_{1z}] = 2i\hbar(\hat{M}_{1x}\hat{M}_{2y} - \hat{M}_{1y}\hat{M}_{2x})$, donde $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$.

11.9 Determine los valores posibles del número cuántico del momento angular total J que se obtienen sumando los momentos angulares con números cuánticos (a) $\frac{3}{2}$ y 4, y (b) 2,3 y $\frac{1}{2}$.

11.10 Compruebe los términos de la Tabla 11.2b.

11.11 Obtenga los términos a los que da lugar cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: (a) $1s^2 2s^2 2p^6 2s^2 3p 5g$; (b) $1s^2 2s^2 2p 3p 3d$; (c) $1s^2 2s^2 2p^4 4d$. Para la parte (c), puede usarse la Tabla 11.2a.

11.12 ¿Cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas contribuirán a las funciones de configuración en un cálculo CI del estado fundamental del He? (a) $1s2s$; (b) $1s2p$; (c) $2s^2$; (d) $2s2p$; (e) $2p^2$; (f) $3d^2$.

11.13 Compruebe las ecuaciones de funciones propias de espín (11.52) a (11.54), (11.56), y las tres ecuaciones que siguen a la (11.56).

11.14 (a) Calcule el ángulo que forma en la Figura 11.3 el eje z con el vector $\mathbf{S}$ para la función de espín $\alpha(1)\alpha(2)$. (b) Calcule el ángulo entre $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$ para cada una de las funciones (11.57) a (11.60). [*Pista:* Una aproximación es usar la ley de los cosenos. Una segunda aproximación es usar $\mathbf{S}\cdot\mathbf{S} = (\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2)\cdot(\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2)$.] (c) Si un vector $\mathbf{A}$ tiene componentes (A_x, A_y, A_z), ¿cuáles son las componentes de la proyección de $\mathbf{A}$ en el plano xy? Use la respuesta a esta cuestión para obtener el ángulo que forman las proyecciones de $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$ en el plano xy para la función $\alpha(1)\alpha(2)$.

11.15 Obtenga los valores propios de $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ para la función de espín

$$3^{-1/2}[\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) + \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)]$$

11.16 (a) Si $\hat{S}^2 = (\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \cdots)\cdot(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \cdots)$, demuestre que $[\hat{S}^2, \hat{P}_{ik}] = 0$. (b) Demuestre que $[\hat{L}^2, \hat{P}_{ik}] = 0$, donde $\mathbf{L}$ es el momento angular orbital electrónico total.

11.17 De los átomos con $Z \leq 10$, ¿cuáles tienen estados fundamentales con paridad impar?

11.18 Determine el número de estados que pertenecen a cada uno de los siguientes términos: (a) ^4F; (b) ^1S; (c) ^3P; (d) ^2D.

11.19 ¿Cuántos estados pertenecen a cada una de las siguientes configuraciones del carbono? (a) $1s^22s^22p^2$; (b) $1s^22s^22p3p$.

11.20 Determine las multiplicidades de espín posibles de los términos a los que da lugar cada una de las siguientes configuraciones electrónicas: (a) f; (b) f^2; (c) f^3; (d) f^7; (e) f^{12}; (f) f^{13}.

11.21 Determine los niveles a los que dan lugar cada uno de los siguientes términos, y la degeneración de cada nivel: (a) ^1S; (b) ^2S; (c) ^3F; (d) ^4D.

11.22 Para un estado que pertenece a un nivel $^3D_3$, determine el módulo de: (a) el momento angular orbital electrónico total; (b) el momento angular de espín electrónico total; (c) el momento angular electrónico total.

11.23 Determine el símbolo del nivel fundamental de cada uno de los átomos con $Z \leq 10$.

11.24 Determine el símbolo del nivel fundamental de cada uno de los átomos con $21 \leq Z \leq 30$. ¿Cuál de estos átomos tiene el nivel fundamental más degenerado?

11.25 (a) Use un diagrama como el (11.48) para demostrar que el término más bajo de una configuración de subcapa semillena tiene $L = 0$. (b) ¿A cuántos niveles da lugar un término con $L = 0$? Explique por qué no hace falta ninguna regla para obtener el nivel más bajo del término más bajo de una configuración de subcapa semillena.

11.26 Compruebe que si $E = 1$ eV, entonces $E/hc = 8065.5$ cm^{-1}.

11.27 Consulte la tabla de Moore de los niveles de energía atómicos (Sección 11.5) para encontrar al menos tres configuraciones electrónicas del átomo de carbono neutro para las que la regla de Hund no predice correctamente el término más bajo.

11.28 Las reglas de selección para las transiciones espectroscópicas en átomos en los que es válido el acoplamiento de Russell-Saunders son (*Bethe y Jackiw*, Capítulo 11): $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (pero la transición $J = 0$ a $J = 0$ está prohibida); $\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1$, lo que significa que el cambio en la configuración debe cambiar la suma de los valores de l de los electrones en ± 1. Para la mayoría de las líneas espectrales, solamente cambia un electrón de subcapa; en este caso, la regla $\Delta(\sum_i l_i) = \pm 1$ se transforma en $\Delta l = \pm 1$ para el electrón que realiza la transición.

Para el átomo de carbono, los niveles a los que da lugar la configuración $1s^22s^22p^2$ son

nivel	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^1S_0$
(E/hc)/cm^{-1}	0	16.4	43.4	10192.6	21648.0

y los niveles de energía de la configuración $1s^22s2p^3$ son

$^5S_2$	$^3D_3$	$^3D_1$	$^3D_2$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^3P_0$
33735.2	64086.9	64089.8	64090.9	75254.0	75255.3	75256.1

$^1D_2$	$^3S_1$	$^1P_1$
97878	105798.7	119878

Utilice las reglas de selección anteriores para obtener los números de onda de todas las transiciones que están permitidas entre parejas de estos 15 niveles.

11.29 ¿Contiene la Figura 11.6 una violación de la regla dada en la Sección 11.6 para determinar si un multiplete es regular o invertido?

11.30 Dibuje un diagrama similar al de la Figura 11.6 para la configuración del carbono $1s^2 2s^2 2p^2$. (El término ^1S es el más alto.)

11.31 Use la Ecuación (11.66) para calcular la separación entre los niveles $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$ de la configuración $2p$ del átomo de hidrógeno. (Debido a otros efectos relativistas, el resultado no concuerda de forma precisa con el valor experimental.)

11.32 Use la Ecuación (11.74) para calcular la separación de energía entre los estados $M_J = \frac{1}{2}$ y $M_J = -\frac{1}{2}$ del nivel del átomo de hidrógeno $^2P_{1/2}$ $2p$, si se aplica un campo de 0.200 T.

11.33 Deduzca las Ecuaciones (11.78) y (11.79).

11.34 Para un configuración de subcapas cerradas, (a) demuestre que la suma doble en la Ecuación (11.80) es igual a

$$\sum_{j>i}\sum_{i=1}^{n/2}(4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_{i=1}^{n/2} J_{ii}$$

donde las integrales de Coulomb y de intercambio se definen en términos de los $n/2$ diferentes orbitales espaciales ϕ_i. (b) Use la Ecuación (11.84) y el resultado de la parte (a) para deducir la Ecuación (11.83).

11.35 Use las reglas de Condon-Slater para demostrar la ortonormalidad de dos determinantes de Slater de n electrones formados por espín-orbitales ortonormales

11.36 Explique por qué sería incorrecto calcular la energía del estado fundamental experimental del litio tomando $E_{2s} + 2E_{1s}$, donde E_{2s} es la energía experimental necesaria para arrancar el electrón $2s$ del litio, y E_{1s} es la energía experimental necesaria para arrancar un electrón $1s$ del litio.

11.37 El momento magnético total $\mathbf{m}$ de un átomo contiene contribuciones de los momentos magnéticos $\mathbf{m}_L$, $\mathbf{m}_S$ y $\mathbf{m}_I$ asociados al momento angular orbital electrónico total $\mathbf{L}$, al momento angular de espín electrónico total $\mathbf{S}$, y al momento angular de espín nuclear $\mathbf{I}$. (a) Para un átomo con $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$ y $\mathbf{I}$, todos diferentes de cero, ¿cuál de estas tres contribuciones a $\mathbf{m}$ es, con diferencia, la más pequeña? (b) Para el estado electrónico fundamental del ^{87}Rb (usado en el experimento de condensación de Bose-Einstein de la Sección 10.5), ¿cuál de estas tres contribuciones es cero?

11.38 ¿Verdadero o falso? (a) La multiplicidad de espín de todos los términos de un átomo con un número impar de electrones debe ser un número par. (b) La multiplicidad de espín de todos los términos de un átomo con un número par de electrones debe ser un número impar. (c) La multiplicidad de espín de un término es siempre igual al número de niveles de ese término. (d) En el método SCF de Hartree, la energía de un átomo es igual a la suma de las energías orbitales de los electrones. (e) El método de Hartree-Fock es capaz de dar la energía no relativista exacta de un átomo polielectrónico.

CAPÍTULO 12

Simetría molecular

12.1 ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRÍA

La simetría de una molécula proporciona con frecuencia información cualitativa sobre su función de onda y sobre sus propiedades moleculares. Por simetría de una molécula entendemos la simetría de la estructura formada por sus núcleos fijos en sus posiciones de equilibrio. (Nuestro punto de partida para la mecánica cuántica molecular será la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se considera que los núcleos se mantienen fijos para determinar la función de onda electrónica; *véase* Sección 13.1.) La simetría de una molécula puede variar para los diferentes estados electrónicos. Por ejemplo, la molécula de HCN es lineal en su estado electrónico fundamental, pero es no lineal en ciertos estados excitados. Salvo que se diga otra cosa, consideraremos la simetría del estado electrónico fundamental.

Elementos y operaciones de simetría. Una ***operación de simetría*** es una transformación de un cuerpo tal que la posición final es físicamente indistinguible de la posición inicial y las distancias entre todas las parejas de puntos del cuerpo se mantienen iguales. Por ejemplo, consideremos la molécula triangular plana de BF_3 (Figura 12.1a), donde, por conveniencia, hemos numerado los núcleos de flúor. Si giramos la molécula 120° en sentido contrario a las agujas del reloj alrededor de un eje que pasa por el núcleo de boro y que es perpendicular al plano de la molécula, la nueva posición es la que se muestra en la Figura 12.1b. Como los núcleos de flúor

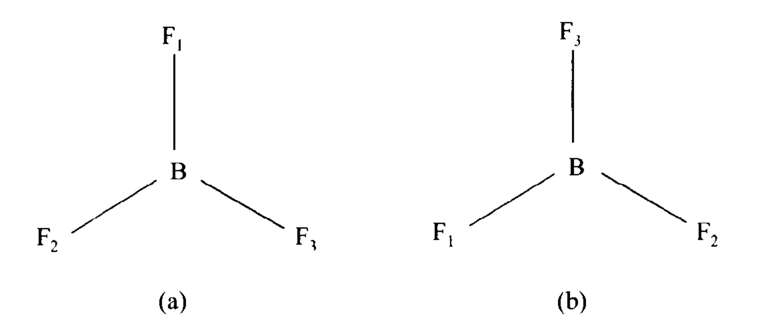


FIGURA 12.1 (a) Molécula de BF_3. (b) BF_3 tras una rotación de 120° en torno al eje que pasa por B y es perpendicular al plano molecular.

son en realidad físicamente indistinguibles unos de otros, hemos llevado a cabo una operación de simetría. El eje en torno al cual hemos rotado es un ejemplo de un elemento de simetría. Los elementos de simetría y las operaciones de simetría están relacionados entre sí, pero son cosas diferentes que a menudo se confunden. Un ***elemento de simetría*** es una entidad geométrica (un punto, una línea o un plano) con respecto a la cual se efectúa una operación de simetría.

Decimos que un cuerpo tiene un ***eje de simetría de orden n*** (también llamado *eje propio de orden n* o *eje de rotación de orden n*) si una rotación de $360/n$ grados (donde n es un número entero) en torno a dicho eje da una configuración físicamente indistinguible de la posición original. Por ejemplo, la molécula de BF_3 tiene un eje de simetría de tercer orden perpendicular al plano de la molécula. El símbolo para un eje de rotación de orden n es C_n. El eje de orden tres del BF_3 es un eje C_3. Para denotar la operación de rotación de $(360/n)$ grados en sentido contrario a las agujas del reloj, usamos el símbolo $\hat{C}_n$. El "acento circunflejo" distingue las operaciones de simetría de los elementos de simetría. La molécula de BF_3 tiene tres ejes de rotación más; cada enlace B–F es un eje de simetría de orden dos (Figura 12.2).

Un segundo tipo de elemento de simetría es un plano de simetría. Una molécula tiene un ***plano de simetría*** si la reflexión de todos los núcleos respecto a ese plano da una configuración físicamente indistinguible de la original. El símbolo para un plano de simetría es σ. (*Spiegel* es la palabra alemana para espejo.) El símbolo para la operación de reflexión es $\hat{\sigma}$. La molécula de BF_3 tiene cuatro planos de simetría. El plano de la molécula es un plano de simetría, ya que los núcleos que caen en un plano de reflexión no se mueven cuando se lleva a cabo la reflexión. El plano que pasa por los núcleos de B y F_1, y es perpendicular al plano de la molécula, es un plano de simetría, ya que la reflexión en este plano simplemente intercambia los núcleos F_2 y F_3. Podría pensarse que esta operación de simetría es la misma que la rotación de 180° en torno al eje C_2 que pasa por los núcleos de B y F_1, que también intercambia los núcleos F_2 y F_3. Sin embargo, no es así; la reflexión lleva los puntos que están por encima del plano de la molécula a puntos que también están por encima del plano molecular, mientras que la rotación $\hat{C}_2$ lleva los puntos que están por encima del plano molecular a puntos que están por debajo. Dos operaciones de simetría son iguales solamente cuando representan la misma transformación del espacio tridimensional. Los dos planos de simetría restantes del BF_3 pasan a través de los enlaces $B-F_2$ y $B-F_3$, y son perpendiculares al plano de la molécula.

El tercer tipo de elemento de simetría es el ***centro de simetría***, simbolizado por i (que no tiene nada que ver con $\sqrt{-1}$). Una molécula tiene un centro de simetría si la operación de invertir todos los núcleos con respecto al centro da una configuración indistinguible de la original. Si escogemos un sistema de coordenadas cartesianas, la operación de inversión con respecto al origen

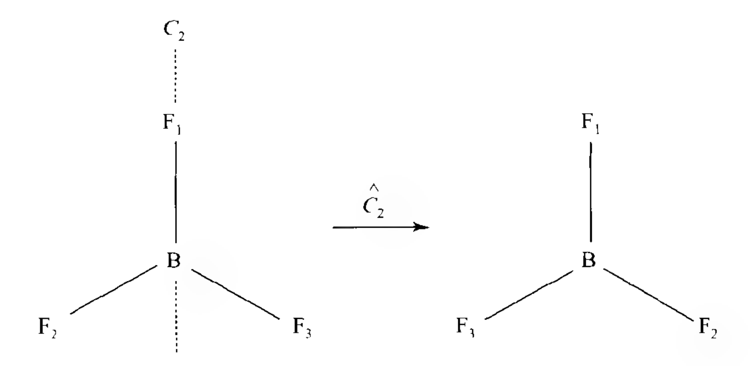


FIGURA 12.2 Un eje C_2 en BF_3.

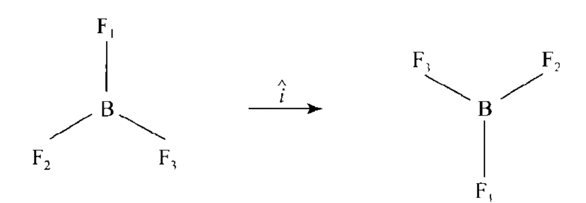


FIGURA 12.3 Efecto de la inversión en BF_3.

(simbolizada por $\hat{i}$) lleva al núcleo que está en (x, y, z) a $(-x, -y, -z)$. ¿Tiene la molécula de BF_3 un centro de simetría? Con el origen situado en el núcleo de boro, la inversión da el resultado que se muestra en la Figura 12.3. Puesto que obtenemos una configuración que es físicamente distinguible de la original, el BF_3 no tiene centro de simetría. Para la molécula de SF_6 se muestra la inversión con respecto al núcleo de azufre en la Figura 12.4, y está claro que el SF_6 sí tiene un centro de simetría. (Operaciones como $\hat{i}$ o $\hat{C}_n$ pueden ser, o pueden no ser, operaciones de simetría; así, $\hat{i}$ es una operación de simetría en el SF_6, pero no lo es en el BF_3.)

El cuarto y último tipo de elemento de simetría es el ***eje alternante de simetría de orden n*** (llamado también *eje impropio* o *eje de rotación-reflexión*), simbolizado por S_n. Un cuerpo tiene un eje S_n si la rotación de $(360/n)$ grados (con n entero) alrededor del eje, seguida de una reflexión en el plano perpendicular al mismo, lleva al cuerpo a una posición físicamente indistinguible de la original. Claramente, si un cuerpo tiene un eje C_n y tiene también un plano de simetría perpendicular a ese eje, entonces el eje C_n es también un eje S_n. Así, el eje C_3 del BF_3 es también un eje S_3. Es posible tener un eje S_n que no sea C_n. Un ejemplo es la molécula de CH_4. En la Figura 12.5 llevamos a cabo, en primer lugar, una rotación propia de 90° ($\hat{C}_4$) alrededor de lo que afirmamos que es un eje S_4. Como puede verse, esta operación no da lugar a un configuración equivalente. Si a continuación de la operación $\hat{C}_4$ efectuamos una reflexión en el plano perpendicular al eje que pasa por el átomo de carbono, obtenemos una configuración indistinguible de la que existía antes de realizar la rotación y la reflexión; por tanto, la molécula de CH_4 tiene un eje S_4. El eje S_4 no es un eje C_4, pero sí un eje C_2. Hay otros dos ejes S_4 en el metano, cada uno de ellos perpendicular a un par de caras del cubo en el que la molécula tetraédrica está inscrita.

La operación de rotación de $(360/n)$ grados alrededor de un eje en el sentido contrario a las agujas del reloj, seguida de una reflexión en un plano perpendicular al eje, se denota por $\hat{S}_n$. Una operación $\hat{S}_1$ es una rotación de 360° alrededor de un eje, seguida por una reflexión en un plano perpendicular al eje. Puesto que una rotación de 360° deja al cuerpo en su posición original, una operación $\hat{S}_1$ es lo mismo que la reflexión en el plano: $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$; cualquier plano de simetría tiene

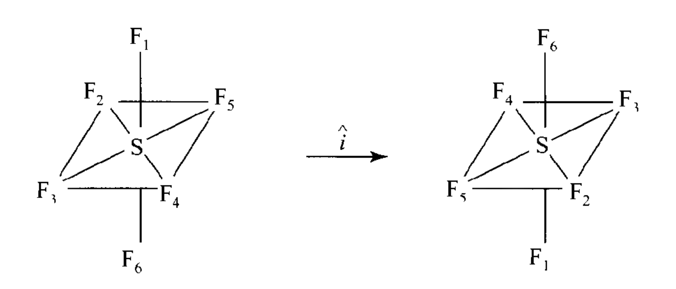


FIGURA 12.4 Efecto de la inversión en SF_6.

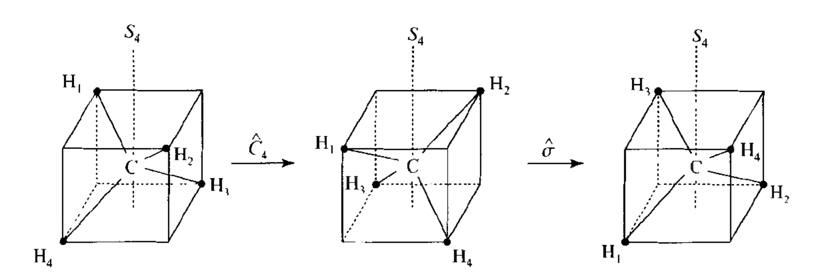


FIGURA 12.5 Eje S_4 en CH_4.

un eje S_1 perpendicular al mismo.

Consideremos ahora la operación $\hat{S}_2$. Escogemos el sistema de coordenadas de manera que el eje S_2 coincida con el eje z (Figura 12.6). La rotación de 180° en torno al eje S_2 cambia las coordenadas x e y de un punto por $-x$ y $-y$, respectivamente, y deja la coordenada z inalterada. La reflexión en el plano xy convierte entonces la coordenada z en $-z$. El efecto neto de la operación $\hat{S}_2$ es llevar el punto que originalmente esta en (x, y, z) hasta $(-x, -y, -z)$, lo que equivale a una inversión con respecto al origen: $\hat{S}_2 = \hat{\imath}$. Cualquier eje que pase por un centro de simetría es un eje S_2. La reflexión en un plano y la inversión son casos especiales de la operación $\hat{S}_n$.

La operación $\hat{S}_n$ puede parecer una operación arbitraria, pero debe incluirse como uno de los tipos de operaciones de simetría. Por ejemplo, la transformación de la primera de las tres configuraciones del CH_4 en la Figura 12.5 ciertamente cumple la definición de operación de simetría, pero no es una rotación propia, ni una reflexión, ni una inversión.

La realización de una operación de simetría sobre una molécula da lugar a una configuración nuclear físicamente indistinguible de la original. Por tanto, el centro de masas debe tener la misma posición en el espacio antes y después de efectuar la operación de simetría. Para la operación $\hat{C}_n$, los únicos puntos que no se mueven son los que están sobre el eje C_n. Un eje de simetría C_n debe pasar, pues, por el centro de masas. De modo similar, un centro de simetría debe coincidir con el centro de masas, y un plano de simetría y un eje S_n de simetría deben pasar por el centro de masas. El centro de masas es la intersección común de todos los elementos de simetría de la molécula.

Al discutir la simetría de una molécula, la situamos con frecuencia en un sistema de coordenadas cartesianas con el centro de masas molecular en el origen del sistema. Hacemos coincidir el eje de rotación de orden más elevado con el eje z. Un plano de simetría que contenga este eje se designa por σ_v (*vertical*), y un plano de simetría perpendicular a este eje se designa por σ_h (*horizontal*).

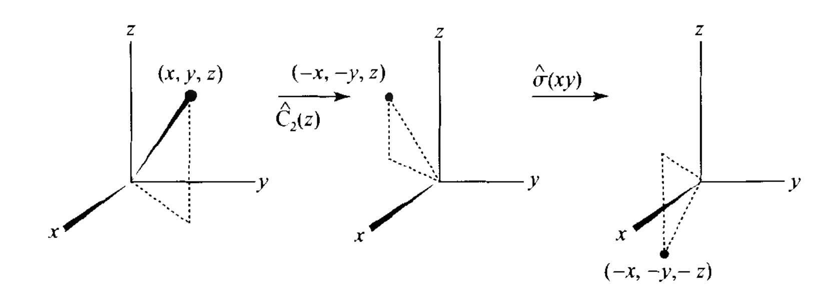


FIGURA 12.6 Operación $\hat{S}_2$.

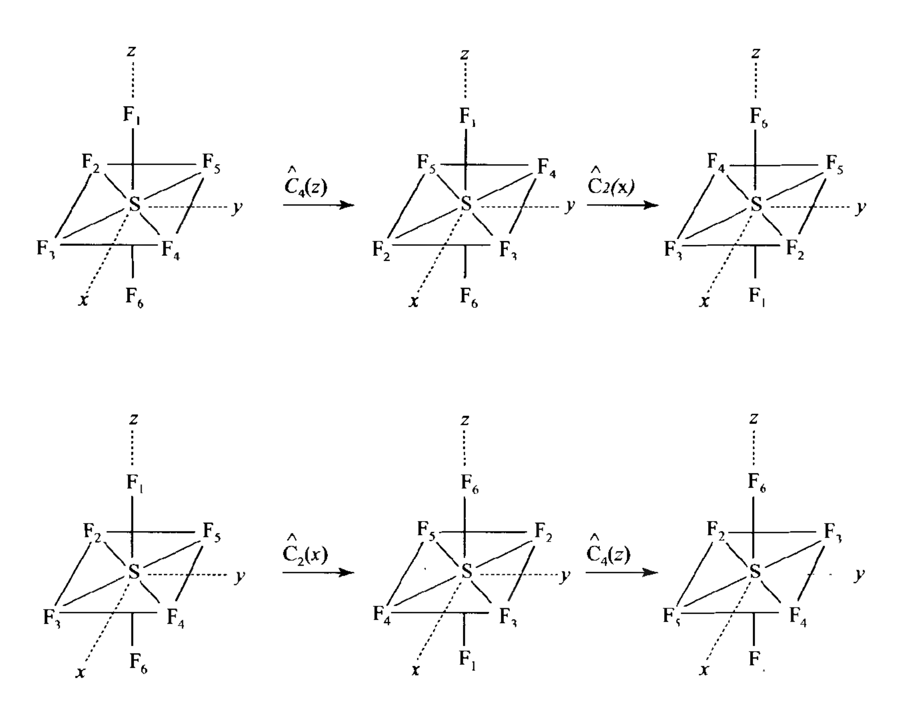


FIGURA 12.7 Producto de dos operaciones de simetría en SF_6. Arriba: $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$. Abajo: $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$.

Productos de operaciones de simetría. Las operaciones de simetría son operadores que transforman el espacio tridimensional, y (como ocurre con los operadores) definimos el ***producto*** de dos de estos operadores como la aplicación sucesiva de los mismos, aplicando primero el operador que está a la derecha del producto. El producto de dos operaciones de simetría cualesquiera de la molécula debe ser ciertamente una operación de simetría.

Como ejemplo, consideremos la molécula de BF_3. El producto del operador $\hat{C}_3$ por sí mismo, $\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$, rota la molécula 240° en sentido contrario al de las agujas del reloj. Si tomamos $\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^3$, tenemos una rotación de 360°, que deja a la molécula en su posición original. Definimos la ***operación identidad*** $\hat{E}$ como la operación que no produce ningún cambio en un cuerpo. Tenemos $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$. (El símbolo viene de la palabra alemana *einheit*, que significa unidad.)

Consideremos ahora una molécula con un eje de simetría de orden seis; por ejemplo, la de C_6H_6. La operación $\hat{C}_6$ es una rotación de 60°, y la operación $\hat{C}_6^2$ una rotación de 120°; por tanto $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3$. También, $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2$. Concluimos, pues, que un eje de simetría C_6 es también un eje C_3 y un eje C_2. En general, un eje C_n es también un eje C_m si n/m es un número entero.

Puesto que dos reflexiones sucesivas en el mismo plano devuelven a todos los núcleos a sus posiciones originales, tenemos $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$. De forma más general, $\hat{\sigma}^n = \hat{E}$ e $\hat{i}^n = \hat{E}$ para n par, mientras que $\hat{\sigma}^n = \hat{\sigma}$ e $\hat{i}^n = \hat{i}$ para n impar.

¿Conmutan siempre los operadores de simetría? Consideremos la molécula de SF_6. Vamos a examinar el producto de una rotación $\hat{C}_4$ en torno al eje z y una rotación $\hat{C}_2$ en torno al eje x. La Figura 12.7 muestra que $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$. Así pues, las operaciones de simetría no siempre conmutan. Nótese que describimos las operaciones de simetría con respecto a un sistema de coordenadas fijo, que no se mueve con la molécula cuando realizamos una operación de simetría. El eje $C_2(x)$ no se mueve, pues, cuando realizamos la operación $\hat{C}_4(z)$.

Simetría y momentos dipolares. Como aplicación de la simetría, consideremos los mo-

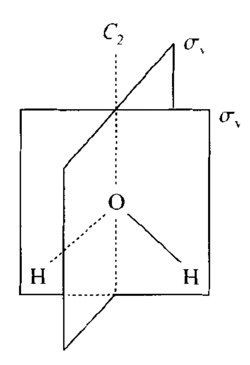


FIGURA 12.8 Elementos de simetría del H_2O.

mentos dipolares. Puesto que una operación de simetría da lugar a una configuración físicamente indistinguible de la original, la dirección del vector momento dipolar debe permanecer inalterada después de efectuar una operación de simetría. (Éste es un argumento poco sofisticado y nada riguroso.) Por tanto, si tenemos un eje de simetría C_n, el momento dipolar debe situarse a lo largo de ese eje. Si tenemos dos o más ejes de simetría no coincidentes, la molécula no puede tener un momento dipolar, puesto que el momento dipolar no puede situarse sobre dos ejes diferentes. La molécula de CH_4 tiene cuatro ejes C_3 no coincidentes, luego no tiene momento dipolar. Si hay un plano de simetría, el momento dipolar debe situarse en dicho plano. Si hay varios planos de simetría, el momento dipolar debe situarse a lo largo de la línea de intersección de estos planos. En la molécula de H_2O, el momento dipolar se situa sobre el eje C_2, que es también la intersección de los dos planos de simetría (Figura 12.8). Una molécula con un centro de simetría no puede tener momento dipolar, ya que la inversión cambia la dirección de un vector. Una molécula monoatómica tiene un centro de simetría; por tanto, los átomos no tienen momentos dipolares. (Hay una excepción a esta afirmación; *véase* Problema 13.42.) Así pues, podemos usar la simetría para averiguar si una molécula tiene momento dipolar. En muchos casos, la simetría también nos dice a lo largo de qué línea cae el momento dipolar.

Simetría y actividad óptica. Ciertas moléculas tienen la capacidad de rotar el plano de polarización de la luz polarizada plana que pasa a través de ellas. La evidencia experimental y un tratamiento mecanocuántico (*Kauzmann*, págs. 703-713) muestran que los poderes de rotación óptica de dos moléculas que son imágenes especulares una de la otra, son iguales en magnitud pero de signo opuesto. Por tanto, si una molécula es su propia imagen especular, es ópticamente inactiva: $\alpha = -\alpha$, $2\alpha = 0$, y $\alpha = 0$, donde α es el poder rotatorio óptico. Si una molécula no puede superponerse sobre su imagen especular, puede ser ópticamente activa. Si la conformación de la imagen especular difiere de la de la molécula original solamente en la rotación en torno a un enlace con una barrera rotacional baja, entonces la molécula no es ópticamente activa.

¿Cuál es la conexión entre la simetría y la actividad óptica? Consideremos la operación $\hat{S}_n$, que consiste en una rotación ($\hat{C}_n$) y una reflexión ($\hat{\sigma}$). La parte de la reflexión de la operación $\hat{S}_n$ convierte a la molécula en su imagen especular, y si $\hat{S}_n$ es una operación de simetría de la molécula, entonces la rotación $\hat{C}_n$ superpone la molécula con su imagen especular:

$$\text{molécula} \xrightarrow{\hat{C}_n} \text{molécula rotada} \xrightarrow{\hat{\sigma}} \text{imagen especular rotada}$$

Concluimos, pues, que una molécula con un eje de simetría S_n es ópticamente inactiva. Si la molécula no tiene eje S_n, puede ser ópticamente activa.

Puesto que $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ y $\hat{S}_2 = \hat{i}$, una molécula que tenga un plano de simetría o un centro de simetría, es ópticamente inactiva. Sin embargo, un eje S_n de cualquier orden descarta la actividad óptica.

Una molécula puede tener un elemento de simetría y ser todavía ópticamente activa; si tiene un eje C_n y no tiene un eje S_n, la molécula puede ser ópticamente activa.

Operaciones de simetría y mecánica cuántica. ¿Cuál es la relación entre las operaciones de simetría de una molécula y la mecánica cuántica? Para clasificar los estados de un sistema mecanocuántico, consideramos los operadores que conmutan con el hamiltoniano y entre ellos. Por ejemplo, hemos clasificado los estados de los átomos polielectrónicos usando los números cuánticos L, S, J y M_J, que corresponden a los operadores $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{J}^2$ y $\hat{J}_z$, los cuales conmutan todos ellos entre sí y con el operador hamiltoniano (omitiendo la interacción espín-órbita). Las operaciones de simetría discutidas en este capítulo actúan sobre *puntos* del espacio tridimensional, transformando cada punto en otro correspondiente. Todos los operadores mecanocuánticos sobre los que hemos discutido actúan sobre *funciones*, transformando cada función en otra función. Para cada operación de simetría $\hat{R}$, definimos un operador $\hat{O}_R$ que actúa sobre funciones de la siguiente manera. Sea $\hat{R}$ una operación que transforma un punto situado originalmente en (x, y, z) en otro situado en (x', y', z'):

$$\hat{R}(x,\ y,\ z) \to (x', y', z') \tag{12.1}$$

El operador $\hat{O}_R$ se define de modo que la función $\hat{O}_R f$ tiene el mismo valor en (x', y', z') que el que tiene la función f en (x, y, z):

$$\hat{O}_R f(x', y', z') = f(x,\ y,\ z) \tag{12.2}$$

Por ejemplo, sea $\hat{R}$ un rotación de 90° en torno al eje z en el sentido contrario al de las agujas del reloj, $\hat{R} = \hat{C}_4(z)$, y sea f un orbital $2p_x$ del hidrógeno, $f = 2p_x = Nxe^{\ k(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$. El orbital $2p_x$ tiene la forma de dos elipsoides de revolución distorsionados alrededor del eje x (Sección 6.7). Supongamos que estos elipsoides están "centrados" en los puntos $(a, 0, 0)$ y $(-a, 0, 0)$, donde $a > 0$ y $2p_x > 0$ es el elipsoide de la derecha. El operador $\hat{C}_4(z)$ tiene el siguiente efecto (Figura 12.9):

$$\hat{C}_4(z)(x,\ y,\ z) \to (-y,\ x,\ z) \tag{12.3}$$

Por ejemplo, el punto que está originalmente en $(a, 0, 0)$ se mueve a $(0, a, 0)$, mientras que el punto que está en $(-a, 0, 0)$ pasa a $(0, -a, 0)$. De acuerdo con la Ecuación (12.2), la función $\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x$

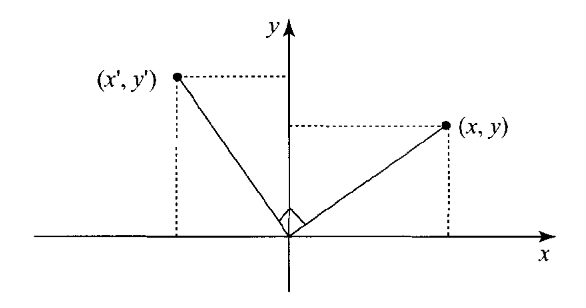


FIGURA 12.9 El efecto de una rotación $\hat{C}_4(z)$ es mover el punto (x, y) a (x', y'). La utilización de la trigonometría muestra que $x' = -y$, y $y' = x$.

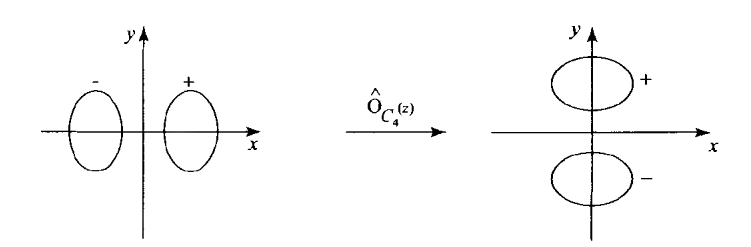


FIGURA 12.10 Efecto de $\hat{O}_{C_4(z)}$ sobre un orbital p_x.

debe tener sus contornos centrados en $(0, a, 0)$ y en $(0, -a, 0)$, respectivamente. Concluimos que (Figura 12.10)

$$\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x = 2p_y \tag{12.4}$$

Para la operación de inversión, tenemos

$$\hat{\imath}(x,\, y,\, z) \to (-x,\, -y,\, -z) \tag{12.5}$$

y la Ecuación (12.2) queda como sigue

$$\hat{O}_i f(-x,\; -y,\, -z) = f(x,\, y,\, z)$$

Renombramos ahora las variables de la forma: $x = -x$, $\bar{y} = -y$, y $\bar{z} = \; z$. Por tanto,

$$\hat{O}_i f(\bar{x},\, \bar{y},\, \bar{z}) = f(-\bar{x},\, -\bar{y},\, -\bar{z})$$

El punto $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ es un punto general del espacio, y podemos quitar las barras para obtener

$$\hat{O}_i f(x,\, y,\, z) = f(-x,\, -y,\, -z)$$

Concluimos que $\hat{O}_i$ es el operador paridad: $\hat{O}_i = \hat{\Pi}$.

La función de onda de un sistema de n partículas es una función de $4n$ variables, y extendemos la definición (12.2) de $\hat{O}_R$ escribiendo

$$\hat{O}_R f(x_1',\, y_1',\, z_1',\, m_{s1}, \ldots, x_n',\, y_n',\, z_n',\, m_{sn}) = f(x_1,\, y_1,\, z_1,\, m_{s1}, \ldots, x_n,\, y_n,\, z_n,\, m_{sn})$$

Nótese que $\hat{O}_R$ no afecta a las coordenadas de espín. Así pues, al determinar la paridad de los estados atómicos en la Sección 11.5, consideramos solamente los factores espaciales en cada término del desarrollo del determinante de Slater, y omitimos la consideración de los factores de espín, puesto que a éstos no les afecta el operador $\hat{\Pi}$.

Cuando un sistema está caracterizado por las operaciones de simetría $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \ldots$, entonces los operadores correspondientes $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \ldots$ conmutan con el hamiltoniano. (Para la demostración, *véase Schonland*, Secciones 7.1-7.3.) Por ejemplo, si la estructura nuclear de una molécula tiene un centro de simetría, entonces el operador paridad $\hat{\Pi}$ conmuta con el hamiltoniano para el movimiento electrónico. Podemos entonces escoger los estados electrónicos (funciones de onda) como pares o impares, dependiendo del valor propio de $\hat{\Pi}$. Por supuesto, puede que todas las operaciones de simetría no conmuten entre sí (Figura 12.7); por tanto, las funciones de onda no pueden escogerse, en general, como funciones propias de todos los operadores de simetría $\hat{O}_R$. (En la Sección 15.2, se hace un análisis más detallado de la relación entre los operadores de simetría y las funciones de onda moleculares.)

Existe una relación estrecha entre la simetría y las *constantes del movimiento* (que son propiedades cuyos operadores conmutan con el hamiltoniano $\hat{H}$.) Para un sistema cuyo hamiltoniano es invariante (es decir, no cambia) bajo cualquier traslación de las coordenadas espaciales, el operador momento lineal $\hat{p}$ conmuta con $\hat{H}$, y puede asignarse un valor definido de p a un estado estacionario. Un ejemplo es el de la partícula libre. Para un sistema con $\hat{H}$ invariante bajo cualquier rotación de coordenadas, los operadores de las componentes del momento angular conmutan con $\hat{H}$, y pueden especificarse el momento angular total y una de sus componentes. Un ejemplo es un átomo. Una molécula lineal tiene simetría axial, en lugar de la simetría esférica de un átomo; en este caso, sólo puede especificarse la componente axial del momento angular (Capítulo 13).

Matrices y operaciones de simetría. La operación de simetría $\hat{R}$ lleva el punto que está originalmente en x, y, z a la nueva localización x', y', z', donde cada punto x', y', z' es una combinación lineal de x, y, z (para la demostración, *véase Schonland*, págs. 52-53):

$$\begin{aligned} x' &= r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z \\ y' &= r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z \\ z' &= r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z \end{aligned} \quad \text{o} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

donde $r_{11}, r_{12}, \ldots, r_{33}$ son constantes cuyos valores dependen de $\hat{R}$. Se dice que la operación de simetría $\hat{R}$ esta ***representada*** por la matriz $\mathbf{R}$, cuyos elementos son $r_{11}, r_{12}, \ldots, r_{33}$. El conjunto de funciones x, y, z, cuyas transformaciones están descritas por $\mathbf{R}$, se dice que es la ***base*** de esta representación.

Por ejemplo, de acuerdo con las Ecuaciones (12.3) y (12.5), para la operación $\hat{C}_4(z)$ tenemos $x' = -y$, $y' = x$, y $z' = z$; para $\hat{\imath}$ tenemos $x' = -x$, $y' = -y$, y $z' = -z$. Las matrices que representan a $\hat{C}_4(z)$ y a $\hat{\imath}$ en la base x, y, z son

$$\mathbf{C}_4(z) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \qquad \mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Si el producto $\hat{R}\hat{S}$ de dos operaciones de simetría es $\hat{T}$, entonces las matrices que representan a estas operaciones en la base x, y, z se multiplican de la misma forma; es decir, si $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$, entonces $\mathbf{RS} = \mathbf{T}$. (Para la demostración, *véase* Schonland, págs. 56-57.)

12.2 GRUPOS PUNTUALES DE SIMETRÍA

Vamos a considerar ahora la posibles combinaciones de los elementos de simetría. No podemos tener combinaciones arbitrarias de los elementos de simetría en una molécula. Por ejemplo, supongamos que una molécula tiene un único eje C_3. Cualquier operación de simetría debe transformar este eje en sí mismo. La molécula no puede, por tanto, tener un plano de simetría que forme un ángulo arbitrario con el eje C_3; cualquier plano de simetría debe contener a este eje o ser perpendicular a él. (En la molécula de BF_3, hay tres planos σ_v y un plano σ_h.) La única posibilidad de que un eje C_n no coincida con el eje C_3 es que haya un eje C_2 perpendicular al eje C_3; la operación $\hat{C}_2$ correspondiente transforma al eje C_3 en sí mismo. Puesto que las operaciones $\hat{C}_3$ y $\hat{C}_3^2$ son operaciones de simetría, si tenemos un eje C_2 perpendicular al eje C_3, debemos tener un total de tres de tales ejes (como en BF_3).

El conjunto de todas las operaciones de simetría de una molécula forman un grupo matemático. Un ***grupo*** es un conjunto de entidades (llamadas *elementos* o *miembros* del grupo), y una regla para formar el producto de estas entidades, de modo que se cumplan ciertas condiciones. Sean

$A, B, C, D, \ldots$ los miembros del grupo (suponiendo que son todos diferentes entre sí), y denotemos mediante $B * C$ el producto de B por C. El producto $B * C$ no tiene por qué ser el mismo que el producto $C * B$. Las condiciones que se deben cumplir para tener un grupo son: (1) El producto de dos elementos cualesquiera (incluyendo el producto de un elemento por sí mismo) debe ser un miembro del grupo (la condición de cierre). (2) Hay un único elemento I del grupo, llamado elemento identidad, tal que $K * I = K$ e $I * K = K$ para todos los elementos K del grupo. (3) Todos los elementos K del grupo tienen un *inverso* (simbolizado por K^{-1}) que es un miembro del grupo, y que satisface $K * K^{-1} - I$ y $K^{-1} * K = I$, donde I es el elemento identidad. (4) La multiplicación en el grupo es asociativa; es decir, siempre se cumple que $(B * D) * G = B * (D * G)$ para todos los elementos del grupo.

El conjunto de operaciones de simetría de un cuerpo tridimensional, con la regla de combinación definida como la apliación sucesiva de las operaciones $\hat{R}$ y $\hat{S}$, forman un grupo. La condición de cierre se satisface, ya que el producto de dos operaciones de simetría cualesquiera es una operación de simetría. El elemento identidad del grupo es la operación identidad $\hat{E}$, que no hace nada. La propiedad asociativa se satisface [Ecuación (3.6)]. La inversa de una operación de simetría $\hat{R}$ es la operación de simetría que deshace el efecto de $\hat{R}$. Por ejemplo, la inversa de la operación de inversión $\hat{i}$ es la propia $\hat{i}$, puesto que $\hat{i}\hat{i} = \hat{E}$. La inversa de una rotación $\hat{C}_3$ de 120° en la dirección contraria a la de las agujas del reloj es un rotación de 120° en la dirección de las agujas del reloj, que es la misma que un rotación de 240° en la dirección contraria a la de las agujas del reloj: $\hat{C}_3\hat{C}_3^2 = \hat{E}$, y $\hat{C}_3^{-1} = \hat{C}_3^2$. Nótese que los miembros del grupo son las *operaciones* de simetría de una molécula (y no los elementos de simetría). Haremos uso de la teoría de grupos en la Sección 15.2, pero omitimos un desarrollo completo de la misma y de sus aplicaciones (*véase* Cotton o Schonland).

Para cualquier operación de simetría de una molécula, el punto que está situado en el centro de masas permanece fijo. De ahí que los grupos de simetría de moléculas aisladas se llamen ***grupos puntuales.*** Para un cristal de extensión infinita podemos tener operaciones de simetría (por ejemplo traslaciones) que no dejen ningun punto fijo, dando lugar a *grupos espaciales.* Omitimos la consideración de los grupos espaciales.

Toda molécula puede clasificarse como perteneciente a uno de los grupos puntuales de simetría que enumeramos a continuación. Por conveniencia, hemos dividido los grupos puntuales en cuatro apartados. La letra en cursiva designa los grupos puntuales.

I. *Grupos que no tienen ejes* C_n: $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_s$, $\mathcal{C}_i$

$\mathcal{C}_1$: Pertenecen a este grupo las moléculas que no tienen ningún elemento de simetría. La única operación de simetría es $\hat{E}$ (que es una rotación $\hat{C}_1$). La molécula de CHFClBr pertenece al grupo puntual $\mathcal{C}_1$.

$\mathcal{C}_s$: Pertenecen a este grupo las moléculas cuyo único elemento de simetría es un plano de simetría. Las operaciones de simetría son $\hat{E}$ y $\hat{\sigma}$. Un ejemplo es la molécula de HOCl (Figura 12.11).

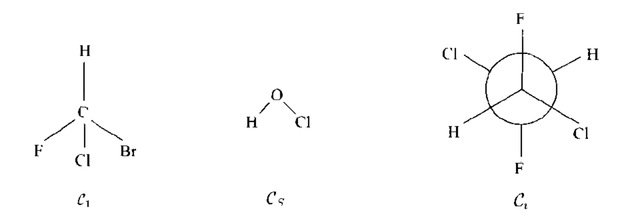


FIGURA 12.11 Moléculas sin ejes C_n.

H_2O_2; el enlace O-O es perpendicular al plano del papel

$\mathcal{C}_2$

$\mathcal{C}_{2h}$ $\mathcal{C}_{3h}$ $\mathcal{C}_{3v}$

FIGURA 12.12 Moléculas con un único eje C_n.

$\mathcal{C}_i$: Pertenecen a este grupo las moléculas cuyo único elemento de simetría es un centro de simetría. Las operaciones de simetría son $\hat{\imath}$ y $\hat{E}$.

II. *Grupos con un solo eje C_n: $\mathcal{C}_n$, $\mathcal{C}_{nh}$, $\mathcal{C}_{nv}$, $\mathcal{S}_{2n}$*

$\mathcal{C}_n$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Pertenecen a este grupo las moléculas cuyo único elemento de simetría es un eje $\hat{C}_n$. Las operaciones de simetría son $\hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \ldots, \hat{C}_n^{n-1}, \hat{E}$. En la Figura 12.12, se muestra una molécula que pertenece al grupo $\mathcal{C}_2$.

$\mathcal{C}_{nh}$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Las moléculas que pertenecen a este grupo tienen, además, un plano de simetría perpendicular al eje C_n. Puesto que $\hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{S}_n$, el eje C_n es también un eje S_n. Si n es par, el eje C_n es también un eje C_2, y la molécula tiene la operación de simetría $\hat{\sigma}_h \hat{C}_2 = \hat{S}_2 = \hat{\imath}$. Así pues, para n par, una molécula perteneciente al grupo $\mathcal{C}_{nh}$ tiene un centro de simetría. (El grupo $\mathcal{C}_{1h}$ es el grupo $\mathcal{C}_s$ discutido anteriormente.) En la Figura 12.12, se dan ejemplos de moléculas que pertenecen a los grupos $\mathcal{C}_{2h}$ y $\mathcal{C}_{3h}$.

$\mathcal{C}_{nv}$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Las moléculas que pertenecen a este grupo tienen un eje C_n, y n planos de simetría verticales que pasan por el eje C_n. (El grupo $\mathcal{C}_{1v}$ es un grupo $\mathcal{C}_s$. El agua, con un eje C_2 y dos planos de simetría verticales, pertenece al grupo $\mathcal{C}_{2v}$. La molécula de NH_3 pertenece al grupo $\mathcal{C}_{3v}$. (*Véase* la Figura 12.12.)

$\mathcal{S}_n$, $n = 4, 6, 8, \ldots$: Éste es el grupo de operaciones de simetría asociadas a un eje S_n. Consideremos primero el caso de n impar. Tenemos $\hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n$. La operación $\hat{C}_n$ afecta solamente a las coordenadas x e y, mientras que la operación $\hat{\sigma}_h$ afecta solamente a la coordenada z. Por tanto, estas operaciones de simetría conmutan, y tenemos

$$\hat{S}_n^n = (\hat{\sigma}_h \hat{C}_n)^n = \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \hat{\sigma}_h \hat{C}_n \cdots \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{\sigma}_h^n \hat{C}_n^n$$

Ahora, $\hat{C}_n^n = \hat{E}$, y, para n impar, $\hat{\sigma}_h^n = \hat{\sigma}_h$. Así pues, la operación de simetría $\hat{S}_n^n$ es igual a $\hat{\sigma}_h$ para n impar, y el grupo $\mathcal{S}_n$ tiene, en este caso, un plano de simetría horizontal. Además,

$$\hat{S}_n^{n+1} = \hat{S}_n^n \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{S}_n = \hat{\sigma}_h \hat{\sigma}_h \hat{C}_n = \hat{C}_n, \qquad n \text{ impar}$$

de modo que la molécula tiene un eje C_n si n es impar. Concluimos que el grupo $\mathcal{S}_n$ es idéntico al grupo $\mathcal{C}_{nh}$ si n es impar. Consideremos ahora los valores pares de n. Puesto que $\hat{S}_2 = \hat{i}$, el grupo $\mathcal{S}_2$ es idéntico al $\mathcal{C}_i$. Por tanto, sólo tenemos grupos nuevos para $n = 4, 6, 8, \ldots$. El eje S_{2n} es también un eje C_n: $\hat{S}_{2n}^2 = \hat{\sigma}_h^2 \hat{C}_{2n}^2 = \hat{E}\hat{C}_n = \hat{C}_n$.

III. *Grupos con un eje C_n y n ejes C_2: $\mathcal{D}_n$, $\mathcal{D}_{nh}$, $\mathcal{D}_{nd}$*

$\mathcal{D}_n$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Pertenecen a este grupo las moléculas que tienen un eje $\hat{C}_n$ y n ejes C_2 perpendiculares al eje C_n (sin plano de simetría). El ángulo que forman los ejes C_2 adyacentes es π/n radianes Para el grupo $\mathcal{D}_2$ tenemos tres ejes C_2 mutuamente perpendiculares, y las operaciones de simetría son $\hat{E}$, $\hat{C}_2(x)$, $\hat{C}_2(y)$, y $\hat{C}_2(z)$,

$\mathcal{D}_{nh}$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Pertenecen a este grupo las moléculas que tienen un eje C_n, n ejes C_2, y un plano de simetría σ_h perpendicular al eje C_n. Como en el grupo $\mathcal{C}_{nh}$, el eje C_n es támbién un eje S_n. Si n es par, el eje C_n es un eje C_2 y un eje S_2, y la molécula tiene un centro de simetría. Las moléculas del grupo $\mathcal{D}_{nh}$ tienen también n planos verticales se simetría, cada uno de los cuales pasa a través del eje C_n y de un eje C_2. Vamos a demostrar esta afirmación. Situamos el sistema de coordenadas haciendo coincidir el eje C_n con el eje z, y dejando que uno de los ejes C_2 coincida con el eje x (Figura 12.13). Esto hace que el plano xy sea el plano de simetría σ_h. Viendo el efecto que produce el producto $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$ sobre un punto situado originalmente en (x, y, z), tenemos

$$(x,\ y,\ z) \xrightarrow{\hat{C}_2(x)} (x,\ -y,\ -z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xy)} (x.\ -y,\ z)$$

Además,

$$(x,\ y,\ z) \xrightarrow{\hat{\sigma}(xz)} (x,\ -y,\ z)$$

Puesto que las operaciones $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x)$ y $\hat{\sigma}(xz)$ llevan ambas un punto situado originalmente en (x, y, z) a la posición final $(x, -y, z)$, entonces estas operaciones son iguales: $\hat{\sigma}(xy)\hat{C}_2(x) = \hat{\sigma}(xz)$. Como $\hat{C}_2(x)$ y $\hat{\sigma}(xy)$ son operaciones de simetría, su producto debe ser también una operación de simetría; por tanto, el plano xz es un plano de simetría. El mismo argumento es válido para cualquier eje C_2, de modo que la molécula tiene n planos σ_v. La molécula de BF_3 pertenece al grupo $\mathcal{D}_{3h}$, la de $PtCl_4^{2-}$ pertenece al $\mathcal{D}_{4h}$, y la de benceno al $\mathcal{D}_{6h}$. (Figura 12.14).

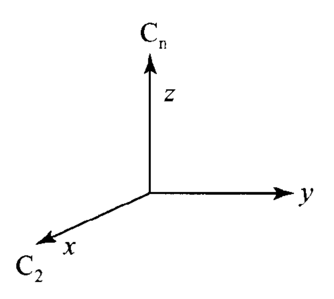


FIGURA 12.13 Dos de los ejes de simetría en una molécula $\mathcal{D}_{nh}$.

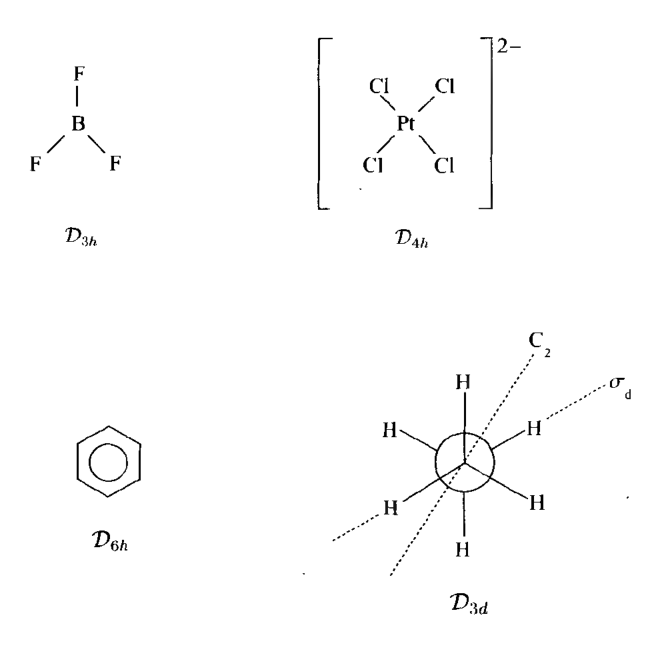


FIGURA 12.14 Moléculas con un eje C_n y n ejes C_2.

$\mathcal{D}_{nd}$, $n = 2, 3, 4, \ldots$: Las moléculas que pertenecen a este grupo tienen un eje C_n, n ejes C_2, y n planos verticales de simetría que pasan por el eje C_n y bisectan los ángulos entre ejes C_2 adyacentes. Los n planos verticales se llaman planos *diagonales*, y se simbolizan por σ_d. Puede demostrarse que el eje C_n es un eje S_{2n}. La configuración alternada del etano es un ejemplo del grupo $\mathcal{D}_{3d}$ (Figura 12.14). [La simetría de moléculas con rotación interna (por ejemplo la de etano) requiere en realidad consideraciones espaciales; *véase* H.C. Longuet-Higgins, *Mol. Phys.*, **6**, 445 (1963.]

IV. *Grupos con más de un eje* C_n $(n > 2)$: $\mathcal{T}_d$, $\mathcal{T}$, $\mathcal{T}_h$, $\mathcal{O}_h$, $\mathcal{O}$, $\mathcal{I}_h$, $\mathcal{I}$, $\mathcal{H}_h$

Estos grupos están relacionados con las propiedades de simetría de los sólidos platónicos, que son sólidos formados por polígonos regulares congruentes y que tienen ángulos poliédricos congruentes. Son cinco los sólidos de este tipo: el tetraedro, que tiene cuatro caras triangulares; el cubo, que tiene seis caras cuadradas; el octaedro, que tiene ocho caras triangulares; el dodecaedro pentagonal que tiene doce caras pentagonales; y el icosaedro, que tiene veinte caras triangulares.

$\mathcal{T}_d$: Este grupo está formado por las operaciones de simetría de un tetraedro regular. El ejemplo típico es la molécula de CH_4, cuyos elementos de simetría son cuatro ejes C_3 (coincidentes con los enlaces C—H), tres ejes S_4, que son también ejes C_2 (Figura 12.5), y seis planos de simetría, cada uno de los cuales contiene dos enlaces C—H. (El número de combinaciones de 4 elementos tomados de 2 en 2 es $4!/2!2! = 6$.)

$\mathcal{O}_h$: Este grupo está formado por las operaciones de simetría de un cubo o de un octaedro regular. Se dice que el cubo y el octaedro son *duales* uno respecto al otro; si conectamos los puntos medios de las caras adyacentes de un cubo obtenemos un octaedro, y viceversa. Por tanto, el cubo y el octaedro tienen las mismas operaciones y elementos de simetría. Un cubo tiene seis caras, ocho vértices y doce aristas. Sus elementos de simetría son: un centro de simetría, tres

ejes C_4 que pasan por los centros de las caras opuestas del cubo (que son también ejes S_4 y C_2), cuatro ejes C_3 que pasan por los vértices opuestos del cubo (que son también ejes S_6), seis ejes C_2 que conectan los puntos medios de las aristas opuestas, tres planos de simetría paralelos a los pares de caras opuestas, y seis planos de simetría que pasan por las aristas opuestas. Las moléculas octaédricas, como la de SF_6, pertenecen al grupo $\mathcal{O}_h$.

$\mathcal{F}_h$: Este grupo está formado por las operaciones de simetría de un dodecaedro pentagonal regular o de un icosaedro (que son duales entre sí). El ión $B_{12}H_{12}^{2}$ pertenece al grupo $\mathcal{F}_h$; los nueve átomos de boro caen en los vértices de un icosaedro regular (Figura 12.15). La molécula de C_{60} con forma de balón de fútbol (buckminsterfullereno) pertenece también a este grupo. Su forma es la del icosaedro truncado que se forma al cortar los vértices de un icosaedro regular (Figura 12.15), generando de este modo una figura con doce caras pentagonales (se juntan cinco caras en cada vértice del icosaedro original), 20 caras hexagonales (formadas por las 20 caras triangulares del icosaedro original), y $12 \times 5 = 60$ vértices (cuando se corta uno de los vértices originales, se forman cinco nuevos).

$\mathcal{K}_h$: Este es el grupo de las operaciones de simetría de una esfera. (*Kugel* es la palabra alemana para esfera.) A este grupo pertenecen los átomos.

Para terminar la descripción, mencionaremos los grupos restantes relacionados con los sólidos platónicos. Estos grupos no son importantes desde el punto de vista químico. Los grupos $\mathcal{T}$, $\mathcal{O}$ e $\mathcal{I}$ son los grupos de simetría de las rotaciones propias del tetraedro, el cubo y el icosaedro, respectivamente. Estos grupos no tienen las reflexiones y rotaciones impropias de estos sólidos, ni la operación de inversión del cubo y del icosaedro. El grupo $\mathcal{T}_h$ contiene las rotaciones de simetría de un tetraedro, la operación de inversión, y ciertas reflexiones y rotaciones impropias.

¿A qué grupos pertenecen las moléculas lineales? Una rotación en un ángulo cualquiera en torno al eje internuclear de un molécula lineal es una operación de simetría. Un polígono regular de n caras tiene un eje C_n, y tomando el límite cuando $n \to \infty$ obtenemos un círculo, que es un eje C_∞. El eje internuclear de una molécula lineal es un eje C_∞. Cualquier plano que contenga a este eje es un plano de simetría. Si la molécula lineal no tiene centro de simetría (por ejemplo, CO, HCN), pertenece al grupo $C_{\infty v}$. Si la molécula lineal tiene centro de simetría (por ejemplo, H_2, C_2H_2), entonces tiene también un plano de simetría σ_h y un número infinito de ejes C_2 perpendiculares al eje molecular; por tanto, pertenece al grupo $D_{\infty h}$.

¿Cómo encontramos el grupo puntual al que pertenece una molécula? Un modo es obtener todos los elementos de simetría y comparar entonces con la lista anterior de grupos. Un procedimiento más sistemático es el que se da en la Figura 12.16 [J.B. Calvert, *Am. J. Phys.*, **31**, 659 (1963)]. Este procedimiento se basa en las cuatro divisiones que hemos hecho de los grupos puntuales.

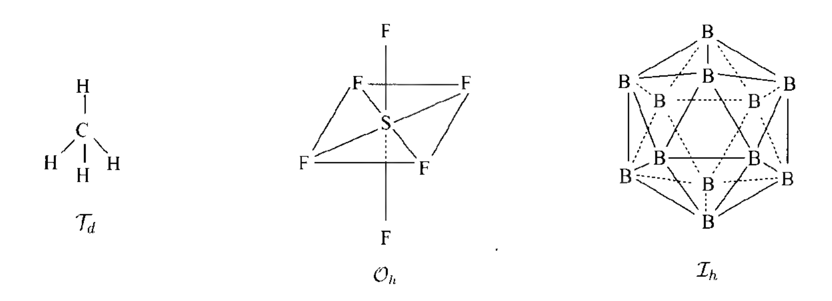


FIGURA 12.15 Moléculas con más de un eje C_n ($n > 2$). (Para $B_{12}H_{12}^{2}$, se han omitido los átomos de hidrógeno por razones de claridad.)

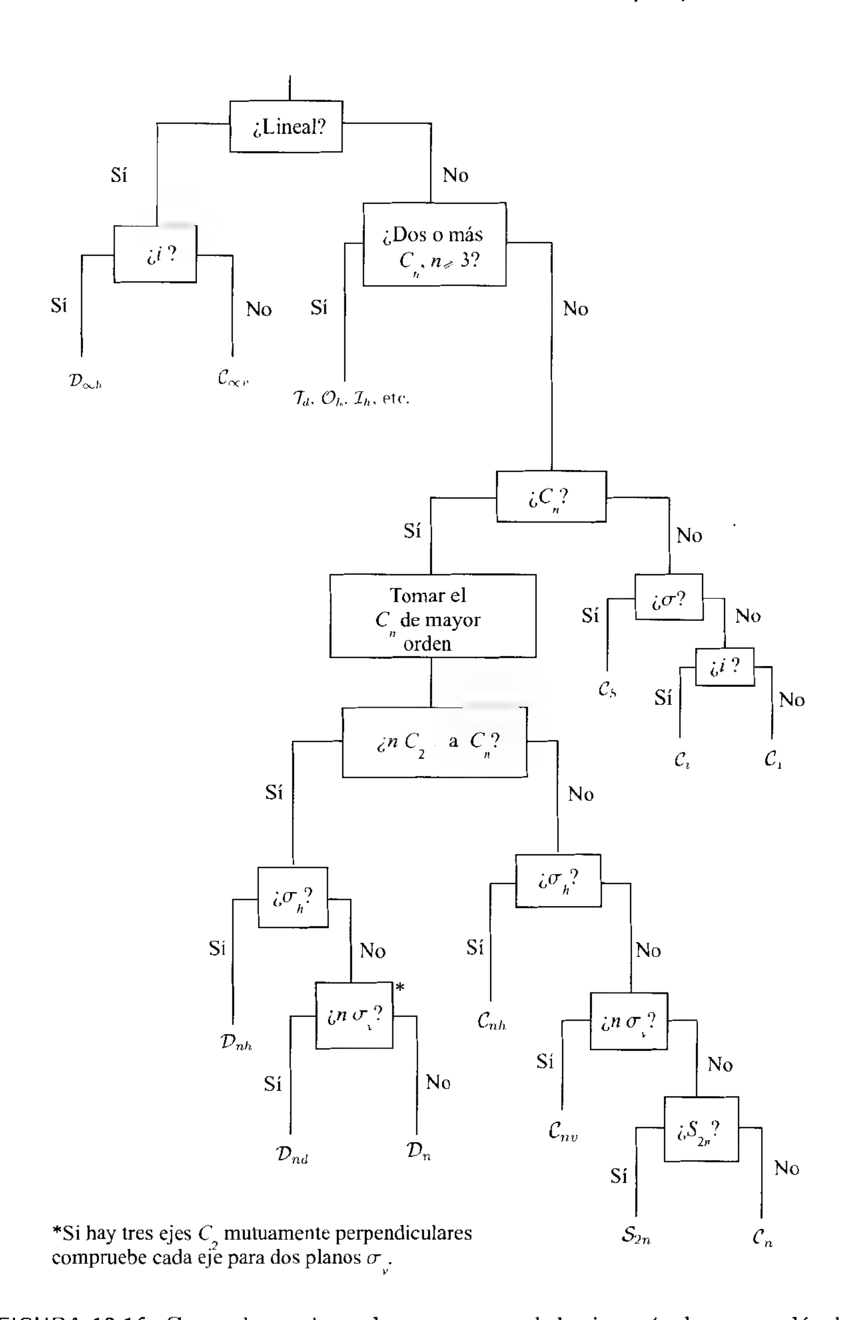


FIGURA 12.16 Como determinar el grupo puntual de simetría de una molécula.

Comenzamos comprobando si la molécula es o no lineal. Las moléculas lineales se clasifican en $\mathcal{D}_{\infty h}$ o $\mathcal{C}_{\infty h}$, según que tengan o no un centro de simetría. Si la molécula no es lineal, buscamos dos o más ejes rotacionales de orden tres o superior. Si los hay, la molécula se clasifica en uno de los grupos relacionados con la simetría de los poliedros regulares (clase IV). Si no hay ejes de este tipo, buscamos un eje C_n cualquiera. Si no hay ejes C_n, la molécula pertenece a uno de los grupos $\mathcal{C}_s$, $\mathcal{C}_i$ o $\mathcal{C}_1$ (clase I). Si hay al menos un eje C_n, seleccionamos el eje C_n de mayor orden como el eje principal de simetría, antes de pasar a la siguiente etapa. (Algunas veces hay tres ejes

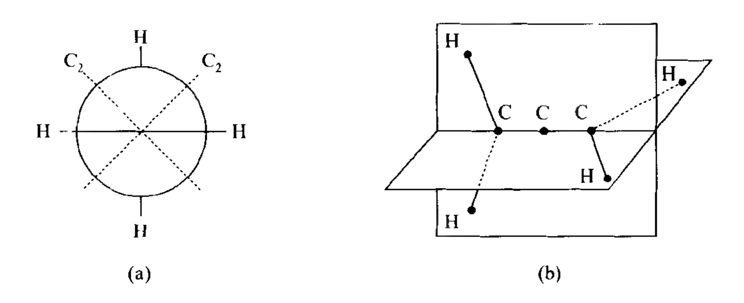


FIGURA 12.17 Dos vistas del aleno. El eje C=C=C es perpendicular al plano del papel en (a).

C_2 mutuamente ortogonales; en estos casos, podemos escoger uno cualquiera de estos ejes como el principal.) A continuación, comprobamos si hay n ejes C_2 formando ángulos rectos con el eje principal C_n. Si los hay, tenemos uno de los grupos de la clase III, y si no los hay, tenemos uno de los grupos de la clase II. Si encontramos los n ejes C_2, buscamos un plano de simetría perpendicular al eje C_n principal; si está presente, el grupo es el $\mathcal{D}_{nh}$. Si no está, buscamos n planos de simetría que contengan al eje C_n principal (si tenemos tres ejes C_2 mutuamente perpendiculares, debemos probar con cada uno de los ejes como el eje principal para buscar los dos planos σ_v; los tres ejes C_2 son equivalentes en los grupos $\mathcal{D}_{nh}$ y $\mathcal{D}_n$, pero no en el $\mathcal{D}_{nd}$). Si encontramos n planos σ_v, el grupo es el $\mathcal{D}_{nd}$; en cualquier otro caso, es el $\mathcal{D}_n$. Si no tenemos n ejes C_2 perpendiculares al eje principal C_n, podemos clasificar la molécula en uno de los grupos $\mathcal{C}_{nh}$, $\mathcal{C}_{nv}$, $\mathcal{S}_{2n}$ o $\mathcal{C}_s$, buscando primero un plano σ_h, a continuación n planos σ_v y, finalmente, si no existe ninguno, comprobando si el eje C_n es o no un eje S_{2n}. El procedimiento de la Figura 12.16 no localiza todos los elementos de simetría; después de clasificar una molécula, se comprueba que todos los elementos de simetría requeridos están efectivamente presentes. Aunque el procedimiento anterior puede parecer complicado, es realmente sencillo y fácilmente memorizable.

El error más común que cometen los estudiantes al clasificar una molécula es el de no encontrar los n ejes C_{2v} perpendiculares al eje C_n de una molécula que pertenece al grupo $\mathcal{D}_{nd}$. Por ejemplo, es fácil ver que el eje C−C=C del aleno es un eje C_2, pero los otros dos ejes C_2 (Figura 12.17) se pasan a menudo por alto. Las moléculas con dos mitades iguales "alternadas" una con respecto a la otra, pertenecen generalmente al grupo $\mathcal{D}_{nd}$. Puede ser útil la aplicación de modelos para las moléculas difíciles de visualizar.

12.3 RESUMEN

Una operación de simetría cambia un objeto de una posición a otra que es físicamente indistinguible de la original y preserva las distancias entre todas las parejas de puntos del objeto. Un elemento de simetría es una entidad geométrica con respecto a la que se realiza una operación de simetría. Para las moléculas, los cuatro tipos de elementos de simetría son: un eje de simetría de orden n (C_n), un plano de simetría (σ), un centro de simetría (i), y un eje alternante de simetría de orden n (S_n). El producto de las operaciones de simetría significa la aplicación sucesiva de las mismas. Tenemos $\hat{C}_n^n = \hat{E}$, donde $\hat{E}$ es la operación identidad; también, $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ y $\hat{S}_2 = \hat{\imath}$, donde la operación de inversión lleva al punto x, y, z a la posición $-x, -y, -z$. Dos operaciones de simetría pueden o no conmutar.

Para la operación de simetría $\hat{R}$ que lleva al punto x, y, z a la posición x', y', z', se define el operador $\hat{O}_R$ mediante la ecuación $\hat{O}_R f(x', y', z') = f(x, y, z)$. Si una molécula tiene las operacio-

nes de simetría $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \ldots$, entonces los operadores $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \ldots$ conmutan con el hamiltoniano molecular $\hat{H}$. Si los operadores $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \ldots$ conmutan todos entre sí, entonces las funciones de onda moleculares pueden tomarse como funciones propias de $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \ldots$.

El conjunto de todas las operaciones de simetría de una molécula constituye un grupo puntual matemático. Los grupos puntuales posibles de las moléculas son los siguientes: I. Grupos sin ejes C_n: $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_s$, $\mathcal{C}_i$. II. Grupos con un solo eje C_n: $\mathcal{C}_n$, $\mathcal{C}_{nh}$, $\mathcal{C}_{nv}$, $\mathcal{S}_{2n}$. III. Grupos con un eje C_n y n ejes C_2: $\mathcal{D}_n$, $\mathcal{D}_{nh}$, $\mathcal{D}_{nd}$. IV. Grupos con más de un eje C_n, $n > 2$: $\mathcal{T}_d$, $\mathcal{O}_h$, $\mathcal{I}_h$ y otros.

PROBLEMAS

12.1 Dos personas toman parte en el siguiente juego. Cada una, por turno, coloca una moneda sobre un gran tablero de ajedrez. Las monedas pueden situarse sobre el tablero en cualquier posición, siempre que no ocupen espacios previamente cubiertos por otras. Una moneda puede ocupar más de un cuadrado, pero una vez colocada no puede moverse. Cuando uno de los jugadores no puede colocar ninguna moneda más sobre el tablero, pierde. Suponiendo que se juega lo mejor posible, ¿quién ganará: la persona que coloca la primera moneda o su contrincante? Explique la estrategia del ganador.

12.2 Cite todos los elementos de simetría de cada una de las moléculas siguientes: (a) H_2S; (b) NH_3; (c) CHF_3; (d) HOCl; (e) 1,3,5-triclorobenceno; (f) CH_2F_2; (g) CHFClBr.

12.3 Enumere todas las operaciones de simetría de cada una de las moléculas del Problema 12.2.

12.4 ¿A qué operaciones de simetría equivale cada uno de los siguientes productos de operaciones de simetría? (a) $\hat{\sigma}^4$; (b) $\hat{\sigma}^7$; (c) $\hat{C}_4^2$; (d) $\hat{C}_4^6$; (e) $\hat{S}_4^2$; (f) $\hat{S}_6^3$; (g) $\hat{C}_{12}^3$; (h) $\hat{\imath}^3$.

12.5 Utilice la Figura 12.7 para averiguar a qué operación de simetría de la molécula de SF_6 equivale cada uno de los siguientes productos de operaciones de simetría: (a) $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$; (b) $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$.

12.6 Para la molécula de SF_6, ¿cuáles de las siguientes parejas de operaciones conmutan? (a) $\hat{C}_4(z), \hat{\sigma}_h$; (b) $\hat{C}_4(z), \hat{\sigma}(yz)$; (c) $\hat{C}_2(z), \hat{C}_2(x)$; (d) $\hat{\sigma}_h, \hat{\sigma}(yz)$; (e) $\hat{\imath}, \hat{\sigma}_h$.

12.7 ¿Qué información proporciona la simetría sobre el momento dipolar de cada una de las moléculas del Problema 12.2?

12.8 (a) ¿Tiene la molécula de H_2O_2 un eje S_n (Figura 12.2)? (b) ¿Es ópticamente activa? Explíquelo.

12.9 Para cada una de las siguientes operaciones de simetría, encuentre la matriz que la representa en la base x, y, z: (a) $\hat{E}$; (b) $\hat{\sigma}(xy)$; (c) $\hat{\sigma}(yz)$; (d) $\hat{C}_2(x)$; (e) $\hat{S}_4(z)$; (f) $\hat{C}_3(z)$.

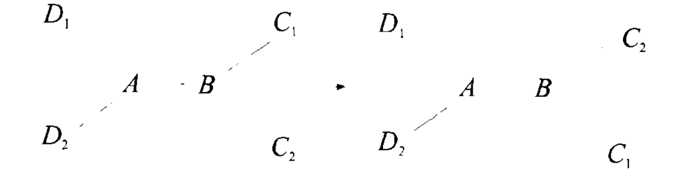
12.10 (a) Utilice la molécula de SF_6 (Figura 12.17) para comprobar que $\hat{C}_2(x)\hat{\sigma}(xy) = \hat{\sigma}(xz)$. (b) Escriba las matrices que representan a las tres operaciones de la parte (a) en la base x, y, z. Compruebe que estas matrices se multiplican de la misma forma que lo hacen las operaciones de simetría.

12.11 (a) ¿Cuáles son los valores propios de $\hat{O}_{C_4}$? (b) ¿Es hermítico este operador?

12.12 Haga lo mismo que en el Problema 12.11 para el operador $\hat{O}_{C_2}$.

12.13 ¿En qué función se convierte un orbital hidrogenoide $2p_z$ cuando se le aplica el operador: (a) $\hat{O}_{C_4(z)}$; (b) $\hat{O}_{C_4(y)}$?

12.14 Considere la siguiente transformación:



donde C_1 y C_2 son átomos idénticos, y D_1 y D_2 son átomos también idénticos. ¿Cumple esta transformación la definición de operación de simetría (Sección 12.1)? Si es así, exprésela en términos de alguna combinación lineal de los cuatro tipos de operaciones de simetría estudiados.

12.15 Es frecuente emplear ejes de rotación-inversión (en lugar de ejes de rotación-reflexión) para clasificar la simetría de los cristales. Cualquier eje S_n es equivalente a un eje de rotación-inversión (simbolizado por $\bar{p}$) cuyo orden p puede ser distinto de n. Una operación de rotación-inversión consta de una rotación de $2\pi/p$ radianes seguida de una inversión. Demuestre que

$$\hat{S}_n(z) = \hat{i}[\hat{C}_n(z)\hat{C}_2(z)]$$

Así pues, tenemos la siguiente correspondencia:

S_n	1	2	3	4
$\bar{p}$	$\bar{2}$	$\bar{1}$	$\bar{6}$	$\bar{4}$

Dé los siguientes tres pares de valores de esta tabla.

12.16 Diga si cada uno de los siguientes conjuntos es un grupo. (a) Todos los enteros (positivos, negativos y cero) con la suma como regla de combinación. (b) Todos los enteros positivos con la multiplicación como regla de combinación. (3) Todos los números reales salvo el cero con la multiplicación como regla de combinación.

12.17 Diga cuál es el grupo puntual de cada una de las siguientes moléculas. (a) CH_4; (b) CH_3F; (c) CH_2F_2; (d) CHF_3; (e) SF_6; (f) SF_5Br; (g) *trans*-SF_4Br_2; (h) CDH_3.

12.18 Diga cuál es el grupo puntual de (a) $CH_2{=}CH_2$; (b) $CH_2{=}CHF$; (c) $CH_2{=}CF_2$; (d) *cis*-$CHF{=}CHF$; (e) *trans*-$CHF{=}CHF$.

12.19 Diga cuál es el grupo puntual de: (a) benceno; (b) fluorobenceno; (c) *o*-difluorobenceno; (d) *m*-difluorobenceno; (e) *p*-difluorobenceno; (f) 1,2,5-trifluorobenceno; (g) 1,4-difluoro-2,5-dibromobenceno; (h) naftaleno; (i) 2-cloronaftaleno.

12.20 Diga cuál es el grupo puntual de: (a) HCN; (b) H_2S; (c) CO_2; (d) CO; (e) C_2H_2; (f) CH_3OH; (g) ND_3; (h) OCS; (i) P_4; (j) PCl_3; (k) PCl_5; (l) $B_{12}Cl_{12}^{2-}$; (m) UF_6; (n) Ar.

12.21 Diga cuál es el grupo puntual de: (a) FeF_6^{3-}; (b) IF_5; (c) $CH_2{=}C{=}CH_2$; (d) C_8H_8, cubano; (e) $C_6H_6Cr(CO)_3$; (f) B_2H_6; (g) XeF_4; (h) F_2O; (i) espiropentano; (j) $B_{10}H_{10}^{2-}$ (para la estructura, *véase* E.L. Muetterties y W.H. Knoth, *Chem. Eng. News*, May 9, 1966, pág. 88).

12.22 La estructura del ferroceno, $C_5H_5FeC_5H_5$ consiste en un átomo de hierro emparedado entre dos pentágonos regulares paralelos. Para la conformación eclipsada, los vértices de los dos pentágonos están alineados; para la conformación alternada, un pentágono está girado en $2\pi/10$ radianes con respecto al otro. Los resultados de difracción electrónica muestran que la conformación de equilibrio en fase gaseosa es la eclipsada, con una barrera de rotación interna muy baja de los anillos. [A. Haaland y J.E. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2653 (1968).] ¿Cuál es el grupo puntual de: (a) el ferroceno eclipsado; (b) el ferroceno alternado?

12.23 ¿Cuál es el grupo puntual del ión complejo tris(etilendiamina) cobalto (III)? (Cada grupo $NH_2CH_2CH_2NH_2$ ocupa dos posiciones adyacentes de la esfera de coordinación octaédrica.)

12.24 Diga el grupo puntual de: (a) una pirámide de base cuadrada; (b) un cono recto circular; (c) una lámina cuadrada; (d) una lámina cuadrada con el anverso y el reverso pintados de diferentes colores; (e) un cilindro circular recto; (f) un cilindro circular recto con los dos extremos pintados de diferentes colores; (g) un cilindro circular recto con una raya pintada paralela al eje; (h) un copo de nieve; (i) (una rosca); (j) una pelota de béisbol (Figura 12.18); (k) un orbital $2p_z$; (l) un ser humano (ignore los órganos internos y las ligeras asimetrías externas de las mitades izquierda y derecha).

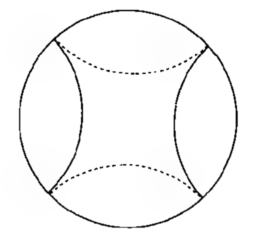
12.25 (a) ¿Qué sólido platónico es dual con un tetraedro regular? (b) ¿Cuántos vértices tiene un dodecaedro pentagonal?

12.26 ¿Para qué grupos puntuales puede tener momento dipolar una molécula?

12.27 ¿Para qué grupos puntuales puede ser ópticamente activa una molécula?

12.28 (a) ¿Para qué valores de n implica la presencia de un eje S_n la existencia de un plano de simetría? (b) ¿Para qué valores de n implica la presencia de un eje S_n la existencia de un eje de simetría? (c) El grupo $\mathcal{D}_{nd}$ tiene un eje S_{2n}: ¿para qué valores de n tiene centro de simetría?

FIGURA 12.18 Una pelota de béisbol. Las partes continua y a trazos de la costura están en hemisferios distintos.



12.29 El número de elementos de un grupo se llama *orden* del grupo. Diga el orden de cada uno de los siguientes grupos: (a) $\mathcal{C}_{3v}$; (b) $\mathcal{C}_s$; (c) $\mathcal{C}_{\infty v}$; (d) $\mathcal{D}_{3h}$.

CAPÍTULO 13

Estructura electrónica de moléculas diatómicas

13.1 LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Iniciamos el estudio de la mecánica cuántica molecular. Si suponemos que los núcleos y los electrones son masas puntuales, y despreciamos las interacciones espín-órbita y otras interacciones relativistas [*véanse* Secciones 11.6 y 11.7], entonces el Hamiltoniano molecular es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}}$$

donde α y β denotan los núcleos, e i y j denotan los electrones. El primer término de la Ecuación (13.1) es el operador energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador energía cinética de los electrones. El tercer término es la energía potencial de las repulsiones entre los núcleos, siendo $r_{\alpha\beta}$ la distancia entre los núcleos α y β, cuyos números atómicos son Z_α y Z_β. El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón i y el núcleo α. El último término es la energía potencial de las repulsiones entre los electrones, siendo r_{ij} la distancia entre los electrones i y j. El nivel cero de energía potencial en la Ecuación (13.1) corresponde a situar todas las cargas (electrones y núcleos) infinitamente separadas unas de otras.

Como ejemplo, consideremos la molécula de H_2. Sean α y β los dos protones de masa m_p, y denotemos por 1 y 2 a los dos electrones. El Hamiltoniano molecular para el H_2 es

$$\begin{aligned}\hat{H} = &-\frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_\beta^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_2^2 \\ &+ \frac{e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e'^2}{r_{1\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{1\beta}} - \frac{e'^2}{r_{2\alpha}} - \frac{e'^2}{r_{2\beta}} + \frac{e'^2}{r_{12}}\end{aligned} \quad (13.2)$$

Las funciones de onda y las energías de una molécula se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (13.3)$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. El Hamiltoniano molecular de la Ecuación (13.1) es lo suficientemente formidable como para aterrorizar a cualquier químico cuántico. Afortunadamente, existen aproximaciones muy precisas que lo simplifican. La clave reside en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones:

$m_\alpha \gg m_e$. Por tanto, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos, y, en buena aproximación, se puede considerar que los núcleos están fijos mientras los electrones llevan a cabo su movimiento. Clásicamente hablando, durante el tiempo de un ciclo del movimiento de los electrones, el cambio en la configuración nuclear es despreciable. De esta forma, si consideramos fijos los núcleos, podemos omitir los términos de energía cinética nuclear de la Ecuación (13.1) para obtener la ecuación para el movimiento electrónico:

$$(\hat{H}_{\text{el}} - V_{NN})\psi_{\text{el}} = U\psi_{\text{el}} \tag{13.4)*}$$

donde el ***Hamiltoniano puramente electrónico*** $\hat{H}_{\text{el}}$ es

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \tag{13.5}$$

El Hamiltoniano electrónico incluyendo la repulsión nuclear es $\hat{H}_{\text{el}} + V_{NN}$. El término de repulsión nuclear viene dado por

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{13.6}$$

La energía U en la Ecuación (13.4) es la ***energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear***. Las distancias internucleares $r_{\alpha\beta}$ en la Ecuación (13.4) no son variables, sino que se fijan, cada una de ellas, a algún valor constante. Desde luego, hay un número infinito de posibles configuraciones nucleares, y para cada una de ellas podemos resolver la ecuación de Scrhödinger electrónica (13.4) para obtener un conjunto de funciones de onda y sus correspondientes energías electrónicas; cada miembro de este conjunto corresponde a un estado electrónico molecular diferente. De esta forma, las funciones de onda y las energías dependen paramétricamente de la configuración nuclear:

$$\psi_{\text{el}} = \psi_{\text{el},n}(q_i; q_\alpha) \qquad \text{y} \qquad U = U_n(q_\alpha)$$

donde n simboliza los números cuánticos electrónicos.

Las variables en la ecuación de Schrödinger (13.4) son las coordenadas electrónicas. La cantidad V_{NN} es independiente de esas coordenadas, y es una constante para una configuración nuclear dada. Se demuestra fácilmente [*véase* Problema 4.49] que la omisión de un término constante C en el Hamiltoniano no afecta a las funciones de onda, y simplemente hace que cada valor propio de la energía disminuya en C. Por tanto, si V_{NN} se omite en la Ecuación (13.4), obtenemos

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}} \tag{13.7}$$

donde la ***energía puramente electrónica*** E_{el} (que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares q_α) está relacionada con la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear mediante

$$U = E_{\text{el}} + V_{NN} \tag{13.8}$$

Por tanto, podemos omitir la repulsión internuclear de la ecuación electrónica de Schrödinger. De esta forma, encontrando E_{el} para una configuración particular de los núcleos mediante la resolución de la Ecuación (13.7), podemos calcular U a partir de la Ecuación (13.8), donde la constante V_{NN} se obtiene fácilmente a partir de la Ecuación (13.6) empleando las mismas posiciones nucleares que hemos supuesto anteriormente.

Para la molécula de hidrógeno, con los protones situados a la distancia fija $r_{\alpha\beta} = R$, el Hamiltoniano puramente electrónico viene dado por la Ecuación (13.2) omitiendo los términos primero,

segundo y quinto. La repulsión nuclear V_{NN} es igual a e^2/R. El Hamiltoniano puramente electrónico incluye las seis coordenadas electrónicas $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$, y contiene, como parámetros, a las coordenadas nucleares.

La ecuación de Schrödinger electrónica (13.4) puede tratarse con métodos aproximados que discutiremos más adelante. Si representamos la energía electrónica, incluyendo la repulsión internuclear para un estado ligado de una molécula diatómica frente a la separación internuclear R, obtenemos una curva como la de la Fígura 13.1. En $R = 0$, la repulsión internuclear hace que U tienda a infinito. La separación internuclear en el mínimo de esta curva se denomina ***distancia internuclear de equilibrio***, R_e. La diferencia entre el límite de U para una separación internuclear infinita y su valor para R_e, se denomina ***energía de disociación de equilibrio*** (o *energía de disociación desde el mínimo de la energía potencial*), D_e:

$$D_e \equiv U(\infty) \quad U(R_e) \tag{13.9}$$

Cuando se considera el movimiento nuclear (*véase* Sección 13.2), se obsérva que la energía de disociación de equilibrio D_e difiere de la energía de disociación del estado vibracional fundamental, D_0. El estado más bajo del movimiento nuclear tiene energía rotacional nula [como muestra la Ecuación (6.47)], pero tiene una energía vibracional no nula: la energía en el punto cero. Si empleamos la aproximación del oscilador armónico para la vibración de una molécula diatómica (*véase* Sección 4.3), entonces la energía en el punto cero es $\frac{1}{2}h\nu$. Esta energía aumenta la energía del estado fundamental del movimiento nuclear en $\frac{1}{2}h\nu$ por encima del mínimo de la curva $U(R)$, de forma que D_0 es menor que D_e, y $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$. Los diferentes estados electrónicos de la misma molécula tienen diferentes curvas $U(R)$ [*véanse* las Figuras 13.5 y 13.19] y distintos valores de R_e, D_e, D_0 y ν. Consideremos un gas ideal compuesto por moléculas diatómicas AB. En el límite de temperatura absoluta cero, todas las moléculas AB se encuentran en el estado fundamental de los movimientos electrónico y nuclear, de forma que $D_0 N_A$ (donde N_A es la constante de Avogadro y D_0 es la energía de disociación del estado fundamental de AB) es la variación termodinámica de energía interna U y de entalpía H para la disociacíón de 1 mol del gas ideal de moléculas diatómicas: $N_A D_0 = \Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$ para AB(g) $\rightarrow$ A(g) + B(g).

Para algunos estados electrónicos de moléculas diatómicas, la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica da una curva $U(R)$ sin mínimo. Estos estados son no ligados, y la molécula se disociará. Algunos ejemplos de estos estados se dan en la Fígura (13.5).

Suponiendo que hemos resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica, vamos a considerar los movimientos nucleares. De acuerdo con nuestra descripción, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos. Cuando los núcleos cambian ligeramente su configuración (digamos de q'_α a q''_α), los electrones se ajustan, inmediatamente, al cambio, pasando la función de onda electrónica de $\psi_{el}(q_i; q'_\alpha)$ a $\psi_{el}(q_i; q''_\alpha)$, y la energía electrónica de $U(q'_\alpha)$ a $U(q''_\alpha)$. Así, conforme los núcleos se mueven, la energía electrónica varía suavemente según una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, y $U(q_\alpha)$ llega a ser, en efecto, la energía potencial para el movimiento nuclear. Los electrones actúan como un muelle que conecta los núcleos; conforme cambia la distancia internuclear, cambia la energía almacenada en el muelle. Por tanto, la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \tag{13.10*}$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \tag{13.11}$$

Las variables en la ecuación de Scrhödinger nuclear son las coordenadas nucleares, simbolizadas por q_α. El valor propio de la energía E en la Ecuación (13.10) es la energía total de la molécula, ya

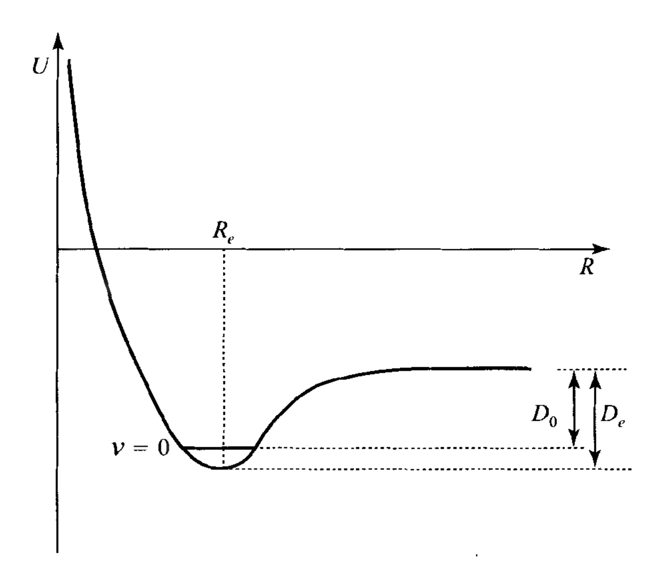


FIGURA 13.1 Energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear, en función de la distancia internuclear R, para una molécula diatómica en un estado electrónico enlazante.

que el Hamiltoniano (13.11) incluye los operadores para ambas energías, nuclear y electrónica. E es simplemente un número, y no depende de ninguna coordenada. Nótese que para cada estado electrónico debemos resolver una ecuación de Scrhödinger nuclear diferente, ya que U es distinta para cada estado. En este capítulo centraremos la atención en la ecuación de Scrhödinger electrónica (13.4).

En la Sección 13.2 veremos que la energía total para un estado electrónico de una molécula diatómica, E, es aproximadamente la suma de las energías electrónica, vibracional, rotacional y traslacional: $E \approx E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{tr}}$, donde la constante E_{elec} [no se debe confundir con la E_{el} que aparece en la Ecuación (13.7)] viene dada por $E_{\text{elec}} = U(R_e)$.

La aproximación consistente en separar los movimientos electrónico y nuclear se conoce con el nombre de ***aproximación de Born-Oppenheimer***, y es básica en la química cuántica. [El físico americano J. Robert Oppenheimer (1904-1967) se graduó como estudiante de Born en 1927. Durante la Segunda Guerra Mundial, Oppenheimer dirigió el laboratorio de Los Álamos, donde se desarrolló la bomba atómica.] El tratamiento matemático de Born y Oppenheimer indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{\text{el}}(q_i; q_\alpha)\psi_N(q_\alpha) \tag{13.12}$$

si $(m_e/m_\alpha)^{\frac{1}{4}} \ll 1$. La aproximación de Born-Oppenheimer introduce poco error para el estado electrónico fundamental de las moléculas diatómicas. Para los estados electrónicos excitados, las correcciones son mayores que para el estado fundamental, pero usualmente son todavía pequeñas si se comparan con los errores introducidos por la aproximación empleada para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de moléculas polielectrónicas. Por tanto, no nos preocuparemos de las correcciones a la aproximación de Born-Oppenheimer. Para profundizar en la aproximación de Born-Oppenheimer, *véase* J. Goodisman, *Diatomic Interaction Potential Theory*, Academic Press, 1973, Volumen 1, Capítulo 1.

La publicación de Born y Oppenheimer en 1927, justificando la aproximación de Born-Oppenheimer, carece en gran medida de rigor. Trabajos posteriores justificaron mejor la aproximación,

pero todavía se mantienen interrogantes significativos: "el problema del acoplamiento de los movimientos nuclear y electrónico permanece, hasta el presente, sin una solución aceptable y... es un campo en el que puede y debe hacerse mucho trabajo en el futuro"[B.T. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 2321, (1993)].

13.2 MOVIMIENTO NUCLEAR EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS

La mayor parte de este capítulo trata de la ecuación de Schrödinger electrónica para moléculas diatómicas, pero en esta seccíon se examina el movimiento nuclear en un estado electrónico ligado de una molécula diatómica. A partir de las Ecuaciones (13.10) y (13.11), la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear en un estado electrónico ligado de una molécula diatómica es

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\alpha}\nabla^2_\alpha - \frac{\hbar^2}{2m_\beta}\nabla^2_\beta + U(R)\right]\psi_N = E\psi_N \tag{13.13}$$

donde α y β son los núcleos, y la función de onda para el movimiento nuclear ψ_N es función de las coordenadas nucleares $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, y_\beta, z_\beta$.

La energía potencial $U(R)$ es función, solamente, de las coordenadas relativas de los dos núcleos, y la Sección 6.3 nos muestra que la ecuación de Schrödinger de dos partículas [*véase* Ecuación (13.13)] se puede reducir a dos ecuaciones de Schrödinger de una partícula separadas, una para la energía traslacional de la molécula como un todo y otra para el movimiento relativo interno de los núcleos, cada uno con respecto al otro. Tenemos

$$\psi_N = \psi_{N,\text{tr}}\psi_{N,\text{int}} \qquad \text{y} \qquad E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}} \tag{13.14}$$

Los niveles de energía traslacional se pueden tomar como los niveles de energía de la partícula en una caja tridimensional [*véase* Ecuación (3.72)] cuyas dimensiones fueran las del recipiente que contenga el gas de moléculas diatómicas.

La ecuación de Schrödinger para $\psi_{N,\text{int}}$ es [*véase* Ecuación (6.43)]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(R)\right]\psi_{N,\text{int}} = E_{\text{int}}\psi_{N,\text{int}}, \qquad \mu \equiv m_\alpha m_\beta(m_\alpha + m_\beta) \tag{13.15}$$

donde $\psi_{N,\text{int}}$ es función de las coordenadas relativas de un núcleo con respecto al otro. Las mejores coordenadas que se pueden emplear son las coordenadas esféricas de un núcleo relativas al otro [*véase* la Figura 6.5 con m_N y m_e reemplazadas por m_α y m_β]. El radio r, en coordenadas esféricas relativas, es la distancia internuclear R, y denotaremos las coordenadas angulares mediante θ_N y ϕ_N. La energía potencial en la Ecuacíon (13.15) depende solamente de R, por lo que se trata de un problema de fuerzas centrales, y en la Sección 6.1 se muestra que

$$\psi_{N,\text{int}} = P(R)Y_J^M(\theta_N,\phi_N), \qquad J = 0,1,2,..., \quad M = -J,...,J \tag{13.16}$$

donde las funciones Y_J^M son las funciones armónicas esféricas para los números cuánticos J y M.

A partir de la Ecuación (6.17), la función radial $P(R)$ se obtiene resolviendo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[P''(R) + \frac{2}{R}P'(R)\right] + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}P(R) + U(R)P(R) = E_{\text{int}}P(R) \tag{13.17}$$

Esta ecuación diferencial se simplifica definiendo $F(R)$ como

$$F(R) \equiv R\,P(R) \tag{13.18}$$

Sustituyendo $P = F/R$ en la Ecuación (13.17), obtenemos [*véase* Ecuación (6.137)]

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}F''(R) + \left[U(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}\right]F(R) = E_{\text{int}}F(R) \tag{13.19}$$

que se puede considerar como una ecuación de Scrhödinger unidimensional con energía potencial efectiva $U(R) + J(J+1)\hbar^2/(2\mu R^2)$.

La forma más básica de resolver la Ecuación (13.19) es la siguiente : (a) Resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica (13.7) para varios valores de R, para obtener E_{el} del estado electrónico molecular en el que estamos interesados; (b) añadir $Z_\alpha Z_\beta e'^2/R$ a cada valor E_{el} para obtener U para los valores de R; (c) idear una función matemática $U(R)$ cuyos parámetros se ajusten para reproducir bien los valores de U calculados; (d) insertar la función U obtenida en (c) en la ecuación de Schrödinger radial para el movimiento nuclear [Ecuación (13.19)] y resolver la Ecuación (13.19) por procedimientos numéricos.

Un procedimiento de ajuste comúnmente empleado para el paso (c) es el método del *spline cúbico*, para el que existen programas de computador [*véanse Press* et al., Capítulo 3; *Shoup*, Capítulo 6].

Para el paso (d), la solución numérica de la ecuación de Schrödinger unidimensional (13.19) se lleva a cabo usando bien el *método de Cooley-Numerov* [*véase* J. Tellinghuisen, *J. Chem. Educ.*, **66**, 51 (1989)], que es una modificación del método de Numerov [*véanse* Secciones (4.4) y (6.9)], o bien usando el *método de elementos finitos* [*véase* D.J.Searles y E.I. von Nagy-Felsobuki, *Am. J. Phys.*, **56**, 444 (1988)].

Las soluciones $F(R)$ de la ecuación radial (13.19) para una J dada se caracterizan por un número cuántico v, siendo v el número de nodos de $F(R)$: $v = 0, 1, 2\ \ldots$ Los niveles de energía E_{int} que se obtienen a partir de aplicar la condición de que $P(R) = F(R)/R$ sea cuadráticamente integrable, dependen del número cuántico J, como se puede ver en la Ecuación (13.19), y dependen de v, que caracteriza a $F(R)$: $E_{\text{int}} = E_{v,J}$. El factor angular en la Ecuación (13.19), $Y_J^M(\theta_N, \phi_N)$, es una función de las coordenadas angulares. Los cambios de θ_N y ϕ_N manteniendo R fija, corresponden a cambios en la orientación espacial de la molécula diatómica, lo que constituye un movimiento rotacional. Los números cuánticos J y M son los números cuánticos rotacionales. Nótese que Y_J^M es la función de onda de un rotor rígido de dos partículas [*véase* Ecuación (6.46)]. Un cambio en la coordenada R es un cambio en la distancia internuclear, lo que constituye un movimiento vibracional, y el número cuántico v, que caracteriza $F(R)$, es un número cuántico vibracional.

La resolución precisa de la ecuación de Schrödinger electrónica [paso (a)] es complicada, por lo que con frecuencia se emplean procedimientos menos precisos que los implicados en los pasos (a) a (d). La aproximación más simple consiste en desarrollar $U(R)$ por medio de una serie de Taylor en torno a R_e [*Véase* Problema 4.1] :

$$\begin{aligned} U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R-R_e) + \tfrac{1}{2}U''(R_e)(R-R_e)^2 \\ + \tfrac{1}{6}U''(R_e)(R-R_e)^3 + \cdots \end{aligned} \tag{13.20}$$

En la separación internuclear de equilibrio R_e, la pendiente de la curva $U(R)$ es cero [*véase* la Figura 13.1], de forma que $U'(R_e) = 0$. Podemos anticipar que la molécula vibrará en torno a la separación internuclear de equilibrio R_e. Para R próximas a R_e, $(R - R_e)^3$, y las potencias superiores serán pequeñas, con lo que podemos despreciar estos términos. Definiendo la ***constante de fuerza de equilibrio*** k_e como $k_e \equiv U''(R_e)$, tenemos

$$U(R) \approx U(R_e) + \tfrac{1}{2}k_e(R-R_e)^2 = U(R_e) + \tfrac{1}{2}k_e x^2 \tag{13.21}$$

$$k_e \equiv U''(R_e) \qquad \text{y} \qquad x \equiv R - R_e$$

Hemos aproximado $U(R)$ mediante una parábola [Figura 4.5 con $V \equiv U(R)-U(R_e)$, y $x \equiv R-R_e$]. Con el cambio de variable independiente $x \equiv R - R_e$ la Ecuación (13.19) se transforma en

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \left[U(R_e) + \tfrac{1}{2}k_e x^2 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(x+R_e)^2}\right]S(x) \approx E_{\text{int}}S(x) \tag{13.22}$$

$$\text{donde} \qquad S(x) \equiv F(R) \tag{13.23}$$

Desarrollando $1/(x+R_e)^2$ mediante una serie de Taylor, obtenemos (Problema 13.5)

$$\frac{1}{(x+R_e)^2} = \frac{1}{R_e^2(1+x/R_e)^2} = \frac{1}{R_e^2}\left(1 - 2\frac{x}{R_e} + 3\frac{x^2}{R_e^2} - \cdots\right) \approx \frac{1}{R_e^2} \tag{13.24}$$

Suponemos que $R - R_e \equiv x$ es pequeño, de forma que despreciamos los términos posteriores al primero en la Ecuación (13.24). La sustitución de (13.24) en (13.22) y el reagrupamiento de términos nos da

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \tfrac{1}{2}k_e x^2 S(x) \approx \left[E_{\text{int}} - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu(R_e)^2}\right]S(x) \tag{13.25}$$

La Ecuación (13.25) es la misma que la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico unidimensional con coordenada x, masa μ, energía potencial $\frac{1}{2}k_e x^2$, y autovalores de energía $E_{\text{int}} - U(R_e) - J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2$. [Las condiciones límite para (13.25) y (4.34) no son las mismas, pero la diferencia no es importante, y se puede ignorar (Levine, *Molecular Spectroscopy*, página 147)]. Por tanto, podemos igualar el término entre corchetes en (13.25) a los valores propios del oscilador armónico, y tendremos

$$E_{\text{int}} - U(R_e) - J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2 \approx (v + \tfrac{1}{2})h\nu_e$$

$$E_{\text{int}} \approx U(R_e) + (v + \tfrac{1}{2})h\nu_e + J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2 \tag{13.26}$$

$$\nu_e = (k_e/\mu)^{1/2}/2\pi, \qquad v = 0, 1, 2, \ldots \tag{13.27}$$

donde hemos usado (4.25) para ν_e, la ***frecuencia vibracional de equilibrio*** (o ***armónica***). La energía molecular interna E_{int} es aproximadamente la suma de la energía electrónica $U(R_e) \equiv E_{\text{elec}}$ (que difiere para los diferentes estados electrónicos de la misma molécula), la energía vibracional $(v + \frac{1}{2})h\nu_e$, y la energía rotacional $J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2$. Las aproximaciones (13.21) y (13.24) corresponden al oscilador armónico y al rotor rígido. De (13.26) y (13.14), la energía molecular, $E = E_{\text{tr}} + E_{\text{int}}$, es aproximadamente la suma de las energías traslacional, rotacional, vibracional y electrónica :

$$E \approx E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$$

A partir de (13.14), (13.16),(13.18) y (13.23), la función de onda para el movimiento nuclear es

$$\psi_N \approx \psi_{N,\text{tr}} S_v(R - R_e) R^{-1} Y_J^M(\theta_N, \phi_N) \tag{13.28}$$

donde $S_v(R - R_e)$ son las funciones propias del oscilador armónico con número cuántico v.

La aproximación (13.26) proporciona resultados que no concuerdan muy bien con los niveles de energía de vibración-rotación de moléculas diatómicas observados experimentalmente. La precisión se puede mejorar mediante la adición de las correcciones de la energía de primer y segundo orden de la teoría de perturbaciones, debida a los términos despreciados en (13.21) y (13.24). Cuando esto se lleva a cabo (*véase* Levine, *Molecular Spectroscopy*, Sección 4.2), la energía incluye términos adicionales correspondientes a la anarmonicidad vibracional [Ecuación (4.62)], la interacción vibración-rotación y la distorsión centrífuga de la molécula.

EJEMPLO Una representación aproximada de la función energía potencial de una molécula diatómica es la función de Morse

$$U(R) = U(R_e) + D_e\left[1 - e^{-a(R-R_e)}\right]^2$$

Usando $U''(R_e) = k_e$ [Ecuación (4.61)] y (13.27), obtenemos $a = (k_e/2D_e)^{\frac{1}{2}} = 2\pi\nu_e(\mu/2D_e)^{\frac{1}{2}}$ (Problema 4.29; las funciones de Morse del Problema 4.29 y las de este ejemplo difieren a causa de la diferente elección del cero de energía). Usando la función de Morse y el método de Numerov (Sección 4.4): (a) obtenga los seis niveles de energía vibracional más bajos de la molécula de $^1H_2$ en su estado electrónico fundamental, que tiene $D_e/hc = 38297$ cm $^{-1}$, $\nu_e/c = 4403.2$ cm^{-1}, y $R_e = 0.741$ Å, donde h y c son la constante de Planck y la velocidad de la luz; (b) determine $\langle R\rangle$ para cada uno de esos estados vibracionales.

(a) Los niveles de energía vibracionales corresponden a estados con número cuántico rotacional $J = 0$. Haciendo el cambio de variables $x \equiv R - R_e$ y $S(x) = F(R)$ [Ecuación (13.23)], y sustituyendo la función de Morse en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear (13.19), obtenemos para $J = 0$

$$-(\hbar^2/2\mu)S''(x) + D_e(1 - e^{-ax})^2S(x) = [E_{\text{int}} - U(R_e)]S(x) = E_{\text{vib}}S(x)$$

ya que para $J = 0, E_{\text{int}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} = U(R_e) + E_{\text{vib}}$ [Ecuación (13.26)]. Como es habitual en el método de Numerov, pasamos a las variables reducidas adimensionales, $E_{\text{vib},r} \equiv E_{\text{vib}}/A$ y $x_r \equiv x/B$, donde A y B son productos de potencias de las constantes $\hbar$, μ y a. Siguiendo el procedimiento de la Sección 4.4, obtenemos (Problema 13.6a) $A = \hbar^2a^2/\mu$ y $B = a^{-1}$, de forma que

$$x_r \equiv x/B = ax, \qquad E_{\text{vib},r} \equiv E_{\text{vib}}/A = \mu E_{\text{vib}}/\hbar^2a^2 = E_{\text{vib}}(2D_e/h^2\nu_e^2)$$

donde hemos hecho uso de la relación $a = 2\pi\nu_e(\mu/2D_e)^{\frac{1}{2}}$. Sustituyendo en la ecuación diferencial para $S(x)$, $x = x_r/a$, $E_{\text{vib}} = \hbar^2a^2E_{\text{vib},r}/\mu$, $D_{e,r} = D_e/(\hbar^2a^2/\mu)$, $S(x) = S_r(x_r)B^{-\frac{1}{2}}$, y $S''= B^{-\frac{5}{2}}S_r'' = B^{-\frac{1}{2}}B^{-2}S_r'' = B^{-\frac{1}{2}}a^2S_r''$ [Ecuaciones (4.85) y (4.86)], obtenemos

$$S_r''(x_r) = [2D_{e,r}(1 - e^{-x_r})^2 - 2E_{\text{vib},r}]S_r(x_r) \equiv G_rS_r(x_r)$$

Esta última ecuación tiene la forma de (4.88), haciendo $G_r = 2D_{e,r}(1 - e^{-x_r})^2 - 2E_{\text{vib},r}$, de forma que ahora podemos aplicar el procedimiento de Numerov de la Sección 4.4. Para el H_2 en el estado electrónico fundamental, obtenemos (Problema 13.6b)

$$A = h^2\nu_e^2/2D_e = h^2c^2(4403.0\,\text{cm}^{-1})^2/2hc(38297\,\text{cm}^{-1}) = (253.12_9\,\text{cm}^{-1})hc$$

$$B = 0.51412\,\text{Å}, \qquad D_{e,r} = D_e/A = 151.29_4$$

Pretendemos que el procedimiento de Numerov empiece y termine en las regiones prohibidas clásicamente. Si hubiésemos usado la aproximación del oscilador armónico para los niveles vibracionales, las energías de los seis primeros niveles hubieran sido $(v+\frac{1}{2})h\nu_e$, $v = 0, 1, ..., 5$. La energía reducida del sexto nivel vibracional del oscilador armónico hubiese sido $5.5h\nu_e/A = 5.5h\nu_e/(253\,\text{cm}^{-1}hc = 5.5(4403\,\text{cm}^{-1})/(253\,\text{cm}^{-1}) = 95.7$. Debido a la anarmonicidad (Sección 4.3), el sexto nivel vibracional estará realmente por debajo de 95.7, de forma que usando esta cantidad estamos seguros de poder encontrar los límites de la región permitida clásicamente. Tenemos que $D_{e,r}(1 - e^{-x_r})^2 = 95.7$, y para $D_{e,r} = 151.29$, obtenemos $x_r = -0.58$ y $x_r = 1.58$ como límites de la región permitida clásicamente para una energía reducida de 95.7. Si ampliamos el intervalo en 1.2 en cada extremo, podemos iniciar el procedimiento de Numerov en $x_r = -1.8$ y finalizar en $x_r = 2.8$. Sin embargo, $x_r = (R - R_e)/B = (\text{R-}0.741\,\text{Å})/(0.514\,\text{Å})$, y el mínimo valor posible de la distancia internuclear R es 0, de forma que el mínimo valor posible de x_r es -1.44. Por tanto, empezaremos en $x_r = -1.44$ y finalizaremos en 2.8. Si tomamos intervalos de $s_r = 0.04$, tendremos unos 106 puntos, que es un número adecuado, pero si pretendemos una precisión mayor tomaremos $s_r = 0.02$ que supone unos 212 puntos. Con estas dos opciones, confeccionamos nuestra hoja de cálculo Numerov de la manera usual (o empleamos Mathcad o el programa de computador de la Tabla 4.1); encontramos (Problema 13.7) los seis siguientes valores más bajos $E_{\text{vib},r}$: 8.572525, 24.967566, 40.362582, 54.757570, 68.152531, 80.547472. Usando $E_{\text{vib},r} \equiv E_{\text{vib}}/A$, encontramos que los niveles más bajos son $E_{\text{vib}}/hc =$ 2169.95, 6320.01, 10216.94, 13860.73, 17251.38, 20388.90 cm^{-1}. Nótese cómo se reduce el espaciado entre

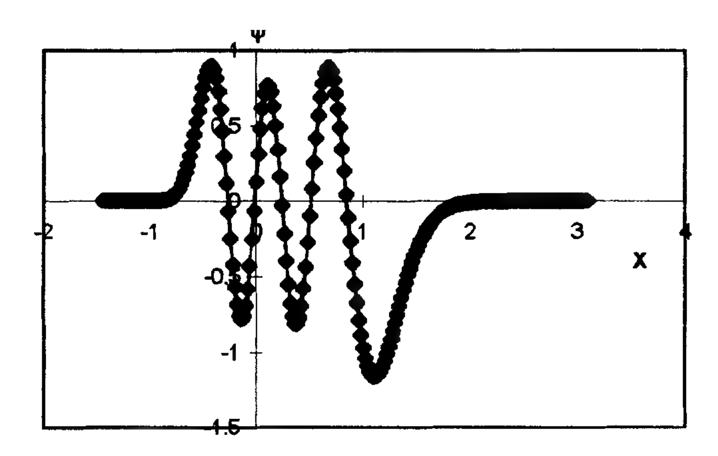


FIGURA 13.2 La función de onda vibracional de Morse, $v = 5$, para el H_2 obtenida por el método de Numerov.

los niveles conforme aumenta el número cuántico vibracional. (A efectos de comparación, la aproximación del oscilador armónico da los siguientes valores : 2201.6, 6604.8, 11008.0, 15411.2, 19814.4, 24217.6 cm^{-1}). Ocurre que la ecuación de Schrödinger para la función de Morse se puede resolver analíticamente, de modo virtualmente exacto, y la solución analítica (Problema 13.9) da los siguientes valores propios más bajos: 2169.96, 6320.03, 10216.97, 13860.78, 17251.47, 20389.02 cm^{-1}. El acuerdo entre los valores de la función de Morse Numerov y los de la función de Morse analíticos es muy bueno. Los niveles más bajos del H_2 observados experimentalmente son: 2170.08, 6331.22, 10257.19, 13952.43, 17420.44, 20662.00 cm^{-1}. Las desviaciones de los valores de la función de Morse de los valores experimentales indican que la función de Morse no es una representación precisa de la función $U(R)$ del estado fundamental del H_2.

(b) Tenemos $\langle x_r \rangle \approx \int_{-1.44}^{2.8} x_r |S_r|^2 dx_r \approx \sum_{x_r=-1.44}^{2.8} x_r |S_r|^2 s_r$, donde $s_r = 0.02$ es el espaciado (no se debe confundir con la función de onda vibracional S_r), y donde la función de onda vibracional S_r se debe normalizar. (*Véase* Problema 13.11.) Normalizamos S_r, como se describe en la Sección 4.4, y creamos una columna de valores $x_r|S_r|^2 s_r$. Entonces, sumamos estos valores con objeto de encontrar los siguientes resultados para los seis estados vibracionales más bajos (Problema 13.77b): $\langle x_r \rangle = 0.0440, 0.1365, 0.2360, 0.3435, 0.4605, 0.5884$. Usando $x_r = (R - R_e)/B$, obtenemos los siguientes valores: $\langle R \rangle = 0.763, 0.811, 0.862, 0.918, 0.978, 1.044$ Å. (Para obtener valores precisos para $\langle x_r \rangle$, E_{vib} debe obtenerse con más cifras decimales que las dadas en (a) (suficientes cifras para hacer que la función se aproxime lo más posible a cero en 2.8). Si la hoja de cálculo no permite suficientes cifras decimales para obtener este comportamiento para v =0, puede tomarse el límite derecho en 2.5 en lugar de 2.8). Debido a la anarmonicidad vibracional, la molécula se alarga conforme crece el número cuántico vibracional. Este efecto es más importante para átomos ligeros, como el hidrógeno. La función de onda vibracional de Morse-Numerov (Figura 13.2) muestra marcada simetría en torno al origen ($x_r = 0$, que corresponde a $R = R_e$). Como ejemplo espectacular del efecto de la anarmonicidad sobre la longitud del enlace, *véase* la discusión del He_2 (la molécula diatómica más grande del mundo), casi al final de la Sección 13.7.

13.3 UNIDADES ATÓMICAS

La mayor parte de los químicos cuánticos dan los resultados de sus cálculos empleando ***unidades atómicas***. En primer lugar, vamos a considerar el sistema de unidades Gausiano, cgs. El Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en estas unidades es (suponiendo una masa nuclear infinita)

$$-(\hbar^2/2m_e)\nabla^2 - e'^2/r$$

El sistema de unidades atómicas que se basa en las unidades gausianas se define como sigue. La unidad de masa es la masa del electrón, m_e, en lugar del gramo; la unidad de carga es la carga del protón, e', en lugar del statculomb o unidad electrostática de carga; la unidad de momento angular es $\hbar$, en lugar de g cm^2/s. (La unidad atómica de masa empleada en química cuántica no se debe confundir con la cantidad 1 uma, que es un doceavo de la masa del átomo de ^{12}C.) Cuando empleamos las unidades atómicas, $\hbar$, m_e y e' tienen todas el valor 1. Por tanto, para cambiar una fórmula de unidades gausianas cgs a unidades atómicas, simplemente hacemos esas cantidades igual a la unidad. Así, en unidades atómicas el Hamiltoniano del átomo de hidrógeno es $-\frac{1}{2}\nabla^2$ - $1/r$, donde r ahora se mide en unidades atómicas de longitud, en lugar de centímetros. La energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno viene dada por (6.94) como $-\frac{1}{2}(e'^2/a_0)$. Como [Ecuación (6.106)] $a_0 = \hbar^2/m_e e'^2$, el valor numérico de a_0 (el radio de Bohr) en unidades atómicas es 1, y la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno tiene el valor numérico (despreciando el movimiento nuclear) $-\frac{1}{2}$ en unidades atómicas.

La unidad atómica de energía, e'^2/a_0, se llama ***hartree*** (símbolo E_h):

$$1\,\text{hartree} \equiv E_\mathrm{h} \equiv e'^2/a_0 - e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0 = 27.2114\,\text{eV} \tag{13.29}$$

La energía del átomo de hidrógeno es $-\frac{1}{2}$ hartree, si se desprecia el movimiento nuclear. La unidad atómica de longitud recibe la denominación de ***bohr***:

$$1\,\text{bohr} \equiv a_0 \equiv \hbar^2/m_e e'^2 = 0.529177\,\text{Å} \tag{13.30}$$

Supongamos ahora que tratamos con unidades SI. El Hamiltoniano del átomo de hidrógeno en unidades SI es $-(\hbar^2/2m_e)\nabla^2 - e^2/4\pi\epsilon_0 r$. El sistema de unidades átomicas basado en las unidades SI se define como sigue. Las unidades de masa, carga y momento angular se definen como la masa del elecrtrón, m_e, la carga del protón, e, y $\hbar$, respectivamente (en lugar de kilogramo, culombio y kg m^2/s); la unidad de permitividad es $4\pi\epsilon_0$, en lugar de $C^2N^{-1}m^{-2}$ (en unidades gausianas, la carga se expresa en términos de masa, longitud y tiempo, mientras que en el sistema de unidades SI, no es así. En unidades atómicas SI definimos, por tanto, cuatro cantidades, mientras que en unidades atómicas gausianas definimos solamente tres). Cuando empleamos las unidades atómicas, $\hbar$, m_e, e y $4\pi\epsilon_0$ tienen un valor numérico de 1. En unidades atómicas SI, el Hamiltoniano del átomo de H es $-\frac{1}{2}\nabla^2$ - $1/r$; el radio de Bohr $a_0 = 4\pi\epsilon\hbar^2/m_e e^2$ tiene valor numérico 1; la energía del estado fundamental del átomo de H es $-\frac{1}{2}$.

Una forma más rigurosa de definir las unidades átomicas es la siguiente. Partimos de la ecuación de Schrödinger en unidades SI y definimos (como en la Sección 4.4) las variables adimensionales reducidas $E_r \equiv E/A$ y $r_r \equiv r/B$, donde A y B son productos de potencias de las constantes de la ecuación de Schrödinger $\hbar$, m_e, e y $4\pi\epsilon_0$, de forma que A y B tienen dimensiones de energía y longitud, respectivamente El procedimiento de la Sección 4.4 muestra que (Problema 13.12) $A = m_e e^4/(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2 = e^2/4\pi\epsilon_0 a_0 = e'^2/a_0 = 1$ hartree, y $B = \hbar^2 4\pi\epsilon_0/m_e e^2 = a_0 = 1$ bohr. Para este problema tridimensional, la función de onda del átomo de H tiene dimensiones de $L^{-3/2}$, de forma que la ψ_r adimensional reducida se define como $\psi_r = \psi B^{3/2}$. También, $\partial^2\psi_r/\partial r_r^2 = B^{3/2}(\partial^2\psi/\partial r^2)(\partial r/\partial r_r)^2 = B^{3/2}(\partial^2\psi/\partial r^2)B^2 = B^{3/2}(\partial^2\psi/\partial r^2)a_0^2$. Introduciendo las cantidades reducidas en la ecuación de Scrhödinger, obtenemos (Problema 13.12) que la ecuación de Scrhödinger reducida para el átomo de H es $-\frac{1}{2}\nabla_r^2\psi_r - (1/r_r)\psi_r = E_r\psi_r$, donde ∇_r^2 viene dada por la Ecuación (6.6), reemplazando r por r_r. En la práctica, no se suele escribir el subíndice r, y se escribe como $-\frac{1}{2}\nabla^2\psi - (1/r)\psi = E\psi$.

Para obtener la unidad átomica de cualquier otra magnitud (por ejemplo, el tiempo) se combina $\hbar$, m_e, e, y $4\pi\epsilon_0$ para producir una cantidad que tenga las dimensiones deseadas. Encontramos (Problema 13.13) que la unidad atómica del tiempo es $\hbar/E_h = 2.418884 \times 10^{-17}$ s, y la del momento dipolar eléctrico $ea_0 = 8.47836 \times 10^{-30}$ C m.

El uso de unidades atómicas ahorra tiempo, al eliminar m_e, e' y $\hbar$ de las ecuaciones. Además, si los resultados de los cálculos mecanocuánticos se dan en electrón-voltios, ergios o julios, el valor depende de los valores aceptados para las constantes físicas; dando los resultados en unidades atómicas, se evita esto. Las unidades atómicas se usarán en los Capítulos 13, 15 y 16.

13.4 EL IÓN DE LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

Vamos a comenzar el estudio de las energías electrónicas de las moléculas. Emplearemos la aproximación de Born-Oppenheimer, manteniendo los núcleos fijos mientras resolvemos, lo mejor que podamos, la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los electrones. Usualmente consideramos una molécula aislada, ignorando las interacciones intermoleculares. Los resultados serán aplicables a la mayor parte de moléculas en fase gaseosa a baja presión. Para la inclusión de los efectos del disolvente, *véanse* las Secciones 15.22 y 16.7.

Comenzaremos con las moléculas diatómicas, la más simple de las cuales es el H_2^+, el ión de la molécula de hidrógeno, que consta de dos protones y un electrón. Del mismo modo que el átomo de H con un electrón sirve como punto de partida en la discusión de los átomos polielectrónicos, el ión H_2^+ proporciona muchas ideas útiles para la discusión de las moléculas diatómicas polielectrónicas. La ecuación de Schrödinger electrónica para H_2^+ es separable, y podemos obtener soluciones exactas para las funciones propias y valores propios.

La Figura 13.3 muestra el H_2^+. Los núcleos son a y b, R es la distancia internuclear, y r_a y r_b son las distancias del electrón a los núcleos a y b. Ya que los núcleos permanecen fijos, tenemos un problema de una partícula cuyo Hamiltoniano puramente electrónico es [Ecuación (13.5)]

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{e'^2}{r_a} - \frac{e'^2}{r_b} \tag{13.31}$$

El primer término es el operador energía cinética electrónica; el segundo y tercer términos son las atracciones entre el electrón y los núcleos. En unidades atómicas, el Hamiltoniano puramente electrónico para H_2^+ es

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\tfrac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \tag{13.32}$$

En la Figura 13.3, el origen de coordenadas se encuentra en el eje internuclear, entre los núcleos, con el eje z situado a lo largo del eje internuclear. La ecuación de Schrödinger electrónica del H_2^+ no es separable en coordenadas esféricas. Sin embargo, es posible la separación de variables usando

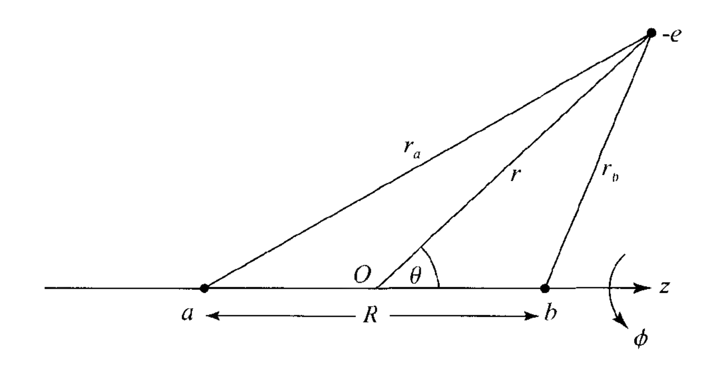


FIGURA 13.3 Distancias interpartículas en H_2^+.

coordenadas elípticas confocales ξ, η y ϕ. La coordenada ϕ es el ángulo de rotación del electrón en torno al eje internuclear (z), lo mismo que en coordenadas esféricas. Las coordenadas ξ (xi) y η (eta) se definen como

$$\xi \equiv \frac{r_a + r_b}{R}, \qquad \eta \equiv \frac{r_a - r_b}{R} \tag{13.33}$$

Los rangos de estas coordenadas son (Problema 13.16)

$$0 \leq \phi \leq 2\pi, \qquad 1 \leq \xi \leq \infty, \qquad -1 \leq \eta \leq 1 \tag{13.34}$$

Debemos transformar el Hamiltoniano (13.32) a estas coordenadas. Tenemos

$$r_a = \tfrac{1}{2}R(\xi + \eta), \qquad r_b = \tfrac{1}{2}R(\xi - \eta) \tag{13.35}$$

Precisamos, también, la expresión de la laplaciana en coordenadas elípticas confocales. Un camino para hacer esto es expresar ξ, η y ϕ en términos de x, y, y z, las coordenadas cartesianas del electrón, y después usar la regla de la cadena para obtener $\partial/\partial x$, $\partial/\partial y$ y $\partial/\partial z$ en términos de $\partial/\partial\xi$, $\partial/\partial\eta$ y $\partial/\partial\phi$. Entonces obtenemos $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$. Omitimos la deducción de ∇^2. (Para un desarrollo del tema, *véase Margenau y Murphy*, Capítulo 5). La sustitución de ∇^2 y (13.35) en (13.32) da H_{el} del H_2^+ en coordenadas elípticas confocales. Se omite el resultado.

Para el átomo de hidrógeno, cuyo Hamiltoniano tiene simetría esférica, los operadores momento angular electrónico, $\hat{L}^2$ y $\hat{L}_z$, conmutan con $\hat{H}$. El ión H_2^+ no tiene simetría esférica, y encontramos que $[\hat{L}^2, \hat{H}_{\text{el}}] \neq 0$ para el mismo. Sin embargo, este ión tiene simetría axial, y se puede demostrar que para él, el operador $\hat{L}_z$ conmuta con $\hat{H}_{\text{el}}$. Por tanto, las funciones de onda electrónicas se pueden elegir de manera que sean funciones propias de $\hat{L}_z$. Las funciones propias de $\hat{L}_z$ son [Ecuación 5.81]

$$\text{constante} \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}, \qquad \text{donde} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \tag{13.36}$$

La componente z del momento angular orbital en el H_2^+ es $m\hbar$ o m en unidades atómicas. El momento angular orbital total no es una constante para el H_2^+.

La "constante" en (13.36) es constante solamente en cuanto a $\partial/\partial\phi$, de forma que las funciones de onda del H_2^+ tienen la forma $\psi_{\text{el}} = F(\xi, \eta)(2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}$. Ahora, efectuamos una separación de variables:

$$\psi_{\text{el}} = L(\xi) M(\eta) (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} \tag{13.37}$$

La sustitución de (13.37) en $\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}} = E_{\text{el}}\psi_{\text{el}}$ da una ecuación en la que las variables son separables; se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias, una para $L(\xi)$ y otra para $M(\eta)$. Resolviendo estas ecuaciones, se obtiene que la condición de que ψ_{el} se comporte bien requiere que para cada valor fijado de R, solamente están permitidos ciertos valores para E_{el}; esto proporciona una serie de estados electrónicos diferentes. No hay una fórmula algebraica para E_{el}; se debe calcular numéricamente para cada valor deseado de R para cada estado. Además del número cuántico m, las funciones de onda electrónicas del H_2^+ se caracterizan mediante los números cuánticos n_ξ y n_η, que dan el número de nodos de los factores $L(\xi)$ y $M(\eta)$ de ψ_{el}.

Para el procedimiento empleado para obtener $L(\xi)$ y $M(\eta)$ y para tablas de funciones de onda electrónicas y energías del H_2^+, *véase* D.R. Bates, K. Ledsham y A.L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A246**, 215(1953). Las funciones de onda en Bates y col. no están normalizadas. Para las constantes de normalización, *véase* E.M. Roberts, M.R. Foster y F.F. Selig, *J. Chem. Phys.*, **37**, 215 (1953). Para energías del estado fundamental precisas, *véase* H. Wind, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2371 (1965).

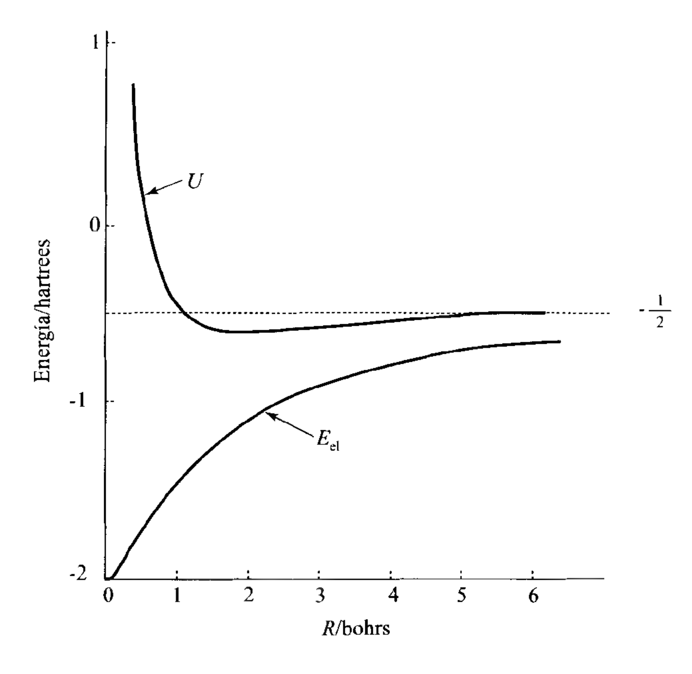


FIGURA 13.4 Energía electrónica, con (U) y sin (E_{el}) repulsión internuclear, para el estado electrónico fundamental del H_2^+

Para el estado electrónico fundamental el número cuántico m es cero. En $R = \infty$, el estado fundamental del H_2^+ se disocia en un protón y un átomo de hidrógeno en el estado fundamental; por tanto, $E_{el}(+\infty) = -\frac{1}{2}$ hartree. En $R = 0$, los dos protones forman el ión He^+, cuya energía en el estado fundamental es $-\frac{1}{2}(2)^2$ hartrees $= -2$ hartrees. Sumando la repulsión internuclear $1/R$ (en unidades atómicas) a $E_{el}(R)$, se obtiene la curva de energía potencial para el movimiento nuclear, $U(R)$. Las representaciones de $E_{el}(R)$ y $U(R)$, que se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica, se muestran en la Figura 13.4. En $R = \infty$, la repulsión internuclear es 0, y U es $-\frac{1}{2}$ hartree.

La curva $U(R)$ tiene un mínimo en [*véase* L.J. Schaad y W.V.Hicks, *J. Chem. Phys.*, **53**, 851 (1970)] $R_e = 1.9972$ bohrs $= 1.06$ Å, indicando que el estado electrónico fundamental del H_2^+ es un estado ligado estable. El valor calculado de E_{el} a 1.9972 bohrs es -1.1033 hartrees. Sumando la repulsión internuclear, $1/R$, obtenemos $U(R_e) = -0.6026$ hartrees, que hay que comparar con -0.5000 hartrees en $R = \infty$. La energía de enlace del estado fundamental es, pues, $D_e = 0.1026$ hartrees $= 2.79$ eV. Esto corresponde a 64.4 kcal/mol = 269 kJ/mol. La energía de enlace es, tan sólo, un 17 % de la energía total a la distancia internuclear de equilibrio. Así pues, un pequeño error en la energía total puede corresponder a un gran error en la energía de enlace. Para moléculas pesadas, la situación es incluso peor, ya que las energías de enlace químico son del mismo orden de magnitud para la mayor parte de moléculas diatómicas, pero la energía electrónica total crece notablemente para las moléculas pesadas.

Nótese que un sólo electrón en el H_2^+ es suficiente para dar un estado ligado estable.

La Figura 13.5 muestra las curvas $U(R)$ para los primeros niveles de energía electrónica del H_2^+, tal como se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica.

El ángulo ϕ interviene en $\hat{H}_{el}$ del H_2^+ solamente como $\partial^2/\partial\phi^2$. Cuando ψ_{el} de (13.37) se sustituye en $H_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$, el factor $e^{im\phi}$ se simplifica, y obtenemos ecuaciones diferenciales para $L(\xi)$ y $M(\eta)$ en las que el número cuántico m interviene solamente como m^2. E_{el} se obtiene a partir de

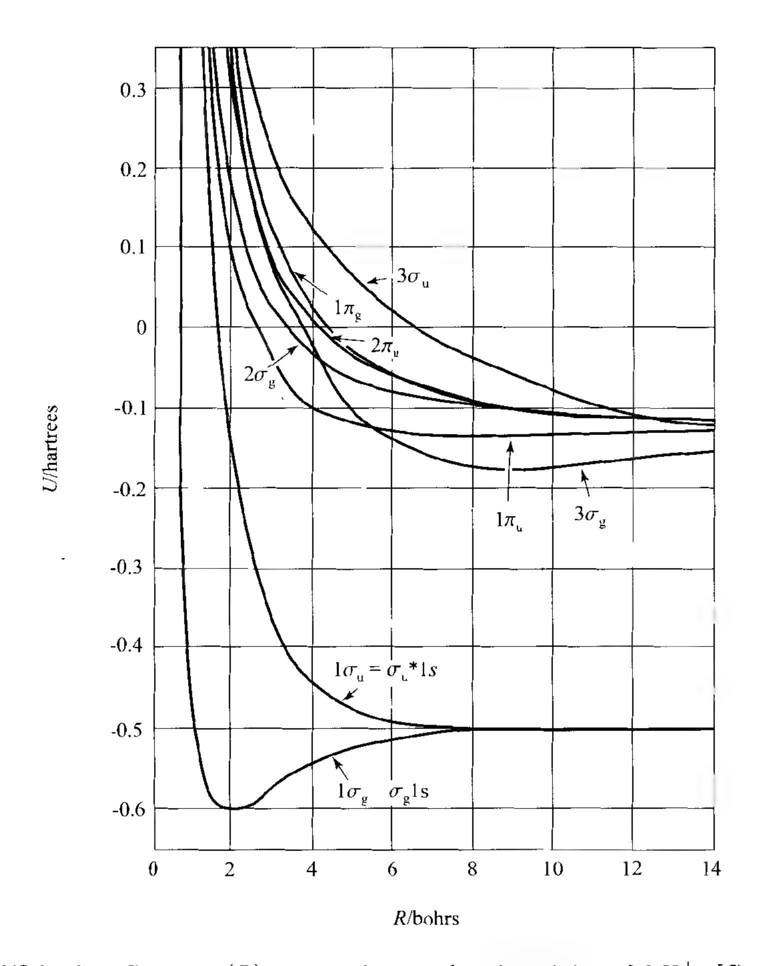


FIGURA 13.5 Curvas $U(R)$ para varios estados electrónicos del H_2^+. [Curvas tomadas de J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol 1, McGraw-Hill, 1963. Usado con permiso]

las ecuaciones diferenciales de $L(\xi)$ y $M(\eta)$, por lo que depende de m^2, y cada nivel electrónico con $m \neq 0$ está dóblemente degenerado, correspondiendo a estados con números cuánticos $+|m|$ y $-|m|$. En la notación estándar para moléculas diatómicas [F.A. Jenkins, *J. Opt. Soc. Am.*, **43**, 425 (1953)], el valor absoluto de m se denomina λ:

$$\lambda \equiv |m|$$

(Algunos textos definen λ como idéntica a m.) Para especificar λ, es decir, el valor absoluto (en unidades atómicas) de la componente del momento angular orbital del electrón según el eje molecular, se emplea un código de letras similar a la notación s, p, d, f para los estados del átomo de hidrógeno:

λ	0	1	2	3	4
letra	σ	π	δ	ϕ	γ

(13.38)*

Así, el estado electrónico más bajo del H_2^+ es un estado σ.

Además de clasificar los estados del H_2^+ de acuerdo con λ, podemos también hacerlo según

su paridad (Sección 7.5). Según la Figura 13.12, la inversión de las coordenadas electrónicas con respecto al origen O transforma a ϕ en $\phi + \pi$, a r_a en r_b, y a r_b en r_a. Esto deja inalterada la parte de la energía potencial del Hamiltoniano electrónico (13.31). Previamente, hemos demostrado que el operador energía cinética es invariante para la inversión. Por tanto, el operador paridad conmuta con el Hamiltoniano (13.31), y las funciones de onda electrónicas se pueden clasificar como pares o como impares. Para las funciones de onda electrónicas pares, emplearemos el subíndice g (de la palabra alemana *gerade*, que significa par); para las funciones de onda impares, usaremos u (de *ungerade*).

El nivel de energía más bajo σ_g, en la Figura 13.5 se designa como $1\sigma_g$, el siguiente nivel más bajo σ_g, se designa como $2\sigma_g$ para R pequeña, y así sucesivamente. El nivel más bajo σ_u, se designa como $1\sigma_u$ y, así sucesivamente. La notación alternativa $\sigma_g 1s$ indica que este nivel se disocia en átomos de hidrógeno $1s$. El significado del asterisco en $\sigma_u^* 1s$ se explicará más adelante.

Por último debemos tener en cuenta el espín, multiplicando cada función de onda electrónica espacial del H_2^+ por α o β , dependiendo de que la componente del espín del electrón según el eje internuclear sea $+\frac{1}{2}$ ó $-\frac{1}{2}$ (en unidades atómicas). La inclusión del espín duplica la degeneración de todos los niveles.

El estado electrónico fundamental del H_2^+ tiene $R_e = 2.00$ bohrs $= 2.00\,\hbar^2/m_e e'^2$. El muón negativo (símbolo μ^-) es una partícula elemental de vida corta (vida media 2×10^{-6} s), cuya carga es la misma que la del electrón, pero cuya masa m_μ es 207 veces m_e. Cuando un haz de muones negativos (producidos cuando iones acelerados a alta velocidad colisionan con materia ordinaria) se introduce en H_2 gas, una serie de procesos dan lugar a la formación de iones muomoleculares, que constan de dos protones y un muón. Esta especie, simbolizada por $(p\mu p)^+$, es un ión H_2^+ en el que el electrón se ha reemplazado por un muón. Su R_e es $2.00\hbar^2/m_\mu e'^2 = 2.00\hbar^2/207 m_e e'^2 =$ (2.00/207) bohr $= 0.0051$ Å. Los dos núcleos de este muoión están 207 veces más próximos que en el H_2^+. La magnitud del factor vibracional de la función de onda, $S_v(R - R_e)$ en (13.28) es pequeña, pero no totalmente despreciable, para $R - R_e = -0.0051$ Å, de forma que hay alguna probabilidad de que los núcleos de $(p\mu p)^+$ lleguen a estar en contacto y de que la fusión nuclear pueda darse. Los núcleos isótopos ^2H (deuterio, D) y ^3H (tritio, T) sufren fusión mucho más que los protones, de forma que en lugar de gas H_2, se usa una mezcla de gases D_2 y T_2. Después de que ocurra la fusión, el muón se libera, y puede ser recapturado para catalizar otra fusión. Bajo condiciones adecuadas, un muón puede catalizar una media de 150 fusiones antes de decaer. Desgraciadamente, de momento se precisa más energía para producir el haz de muones que la que se libera por la fusión. (*Véase* J. Rafelski y S.E. Jones, *Scientific American*, Julio 1987, página 84.)

En lo que resta de capítulo, se suprimirá el subíndice de la función de onda electrónica, del Hamiltoniano y de la energía. Se sobreentenderá en los Capítulos 13, 15 y 16 que ψ significa ψ_{el}.

13.5 TRATAMIENTOS APROXIMADOS DEL ESTADO ELECTRÓNICO FUNDAMENTAL DEL H_2^+

Para un átomo polielectrónico, se emplea el método del campo autoconsistente (SCF) para construir una función de onda aproximada como un determinante de Slater de espín-orbitales (monoelectrónicos). La parte espacial monoelectrónica de un espín-orbital es un orbital atómico (OA). Tomamos cada OA como producto de un armónico esférico y un factor radial. Como aproximación inicial a los factores radiales, podemos emplear las funciones radiales hidrogenoides con cargas nucleares efectivas.

Para moléculas polielectrónicas, que (salvo el H_2^+) no pueden resolverse exactamente, pretendemos usar muchas de las ideas del tratamiento SCF de los átomos. Escribimos una función de onda electrónica molecular aproximada como un determinante de Slater de espín-orbitales (de un

electrón). Denominamos ***orbital molecular*** (OM) a la parte espacial monoelectrónica de un espín-orbital molecular. Según el principio de Pauli, cada OM no puede albergar más de dos electrones, lo mismo que para los OA. ¿Qué clase de funciones emplearemos para los OM? Idealmente, la forma analítica de cada OM se obtiene mediante un cálculo SCF (Secciones 13.16 a 13.18). En esta sección, veremos aproximaciones simples para los OM que nos permitirán conseguir alguna comprensión cualitativa del enlace químico. Al igual que tomábamos como parte angular de cada OA el mismo tipo de función (un armónico esférico) que en el átomo hidrogenoide de un electrón, tomaremos como parte angular de cada OM diatómico $(2\pi)^{-1/2}e^{im\phi}$, como en el H_2^+. Sin embargo, los factores ξ y η en la función de onda del H_2^+ son funciones complicadas, y no son realmente utilizables en cálculos de OM. Por tanto, veremos funciones simples que proporcionen aproximaciones razonablemente precisas a las funciones de onda del H_2^+, y que puedan emplearse para construir orbitales moleculares para moléculas diatómicas polielectrónicas. Con este argumento como justificación, buscaremos soluciones aproximadas para un sistema como el del H_2^+, para el que la ecuación de Schrödinger puede resolverse de forma exacta.

Emplearemos el método de variaciones, escribiendo una función que contenga varios parámetros, que variaremos para minimizar la integral variacional. Esto nos dará una aproximación a la función de onda del estado fundamental, y un límite superior a la energía del estado fundamental. Usando el factor $e^{im\phi}$ en la función de prueba, podemos obtener un límite superior a la energía del nivel más bajo del H_2^+ para cualquier valor dado de m (*véase* Sección 8.2). Usando las funciones de variación lineal, podemos obtener aproximaciones para estados excitados.

El estado fundamental del H_2^+ tiene $m = 0$, y la función de onda depende sólo de ξ y η. Podríamos escoger cualquier función que se comporte bien de esas coordenadas como función de prueba variacional. Sin embargo, usaremos una aproximación más sistemática, basada en la idea de que una molécula se forma a partir de la interacción de átomos.

Consideremos cómo debe ser la función de onda del H_2^+ para grandes valores de la separación internuclear R. Cuando el electrón está cerca del núcleo a, el núcleo b está tan lejos que, esencialmente, tenemos un átomo de hidrógeno con origen en a. Así, cuando r_a es pequeña, la función de onda electrónica del estado fundamental del H_2^+ se parecerá a la función de onda del estado fundamental del átomo de hidrógeno de la Ecuación (6.104). Tenemos $Z = 1$, y el radio de Bohr a_0 tiene valor numérico 1 en unidades atómicas; por tanto, (6.104) se transforma en

$$\pi^{-1/2}e^{-r_a} \tag{13.39}$$

De forma similar, concluimos que cuando el electrón está cerca del núcleo b, la función de onda del estado fundamental del H_2^+ se aproximará a

$$\pi^{-1/2}e^{-r_b} \tag{13.40}$$

Estas consideraciones sugieren que podemos probar como función variacional

$$c_1\pi^{-1/2}e^{-r_a} + c_2\pi^{-1/2}e^{-r_b} \tag{13.41}$$

donde c_1 y c_2 son parámetros variacionales. Cuando el electrón está cerca del núcleo a, la variable r_a es pequeña y r_b es grande, y el primer término en (13.41) predomina, dando una función como (13.39). La función (13.41) es una función de variación lineal, y tenemos que resolver una ecuación secular, que tiene la forma (8.57), con los subíndices 1 y 2 denotando las funciones (13.39) y (13.40).

Podemos también aproximar el problema usando la teoría de perturbaciones. Tomamos el sistema sin perturbar como la molécula H_2^+ con $R = \infty$. Para $R = \infty$, el electrón puede estar ligado al núcleo a con función de onda (13.39), o puede estar ligado al núcleo b con función de onda (13.40). En cualquiera de los casos, la energía es $-\frac{1}{2}$ hartree, y tenemos un nivel de energía sin perturbar, doblemente degenerado. La aproximación de los núcleos a partir del infinito provoca

un aumento de la perturbación que desdobla los niveles sin perturbar, doblemente degenerados, en dos niveles. Esto se ilustra con las curvas $U(R)$ de los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+, que se disocian en un átomo de hidrógeno en el estado fundamental (*véase* Figura 13.5). Las funciones de onda correctas de orden cero para los niveles sin perturbar son combinaciones lineales de la forma (13.41), y ello nos lleva a resolver una ecuación secular de la forma (8.57), con W reemplazada por $E^{(0)} + E^{(1)}$ (*véase* Problema 9.14).

Antes de resolver (8.57), vamos a mejorar la función de prueba (13.41). Consideremos el comportamiento límite de la función de onda electrónica del estado fundamental del H_2^+ cuando R tiende a cero. En este límite, tenemos el ión He^+, cuya función de onda del estado fundamental [ponemos Z=2 en (6.104)] es

$$2^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-2r} \tag{13.42}$$

En la Figura 13.3 vemos que cuando R tiende a cero, tanto r_a como r_b tienden a r. Por tanto, cuando R tiende a cero, la función de prueba (13.41) tiende a $(c_1 + c_2)\pi^{-\frac{1}{2}}e^{-r}$. Comparándola con (13.42), vemos que nuestra función de prueba tiene un comportamiento límite erróneo en $R =$ 0, tiende a e^{-2r}, no a e^{-r}. Podemos resolverlo multiplicando en las exponenciales r_a y r_b por un parámetro variacional k, que será una función de R: $k = k(R)$. Para un comportamiento límite correcto en $R = 0$ y en $R = \infty$, tenemos que $k(0) = 2$ y $k(\infty) = 1$, para el estado electrónico fundamental del H_2^+. Físicamente, k es una especie de carga nuclear efectiva, que aumenta conforme los núcleos se aproximan. Así pues, tomamos como función de prueba

$$\phi = c_a 1s_a + c_b 1s_b \tag{13.43}$$

donde las c son los parámetros variacionales, y

$$1s_a = k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-kr_a}, \qquad 1s_b = k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-kr_b} \tag{13.44}$$

El factor $k^{3/2}$ normaliza $1s_a$ y $1s_b$ [*véase* Ecuación (6.104)]. La función orbital molecular (13.43) es una ***combinación lineal de orbitales atómicos***, un CLOA-OM. La función de prueba (13.43) fue usada por primera vez por Finkelstein y Horowitz en 1928.

Para la función (13.43), la ecuación secular (8.57) es

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - WS_{aa} & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ba} - WS_{ba} & H_{bb} - WS_{bb} \end{vmatrix} = 0 \tag{13.45}$$

Las integrales H_{aa} y H_{bb} son

$$H_{aa} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_a dv, \qquad H_{bb} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_b dv \tag{13.46}$$

donde el operador Hamiltoniano electrónico $\hat{H}$ del H_2^+ viene dado por (13.32). Estas dos integrales se llaman *integrales de Coulomb*. [Su forma difiere considerablemente de las integrales de Coulomb (9.100); la designación de (13.46) como integrales de Coulomb no es, realmente, apropiada.] Podemos cambiar la notación de las variables en una integral definida sin que su valor se vea afectado; cambiando a por b y b por a, cambiamos $1s_a$ por $1s_b$, pero $\hat{H}$ queda inalterado (esto podría no ser cierto en el caso de una molécula diatómica heteronuclear). Por tanto, $H_{aa} = H_{bb}$. Tenemos

$$H_{ab} = \int 1s_a^* \hat{H} 1s_b dv, \qquad H_{ba} = \int 1s_b^* \hat{H} 1s_a dv \tag{13.47}$$

Puesto que $\hat{H}$ es hermítico y las funciones en estas integrales son reales, concluimos que $H_{ab} = H_{ba}$. La integral H_{ab} se llama *integral de resonancia* (o *enlace*). Puesto que $1s_a$ y $1s_b$ están

normalizadas y son reales, tenemos

$$S_{aa} = \int 1s_a^* 1s_a dv = 1 = S_{bb}$$

$$S_{ab} = \int 1s_a^* 1s_b dv = S_{ba} \qquad \textbf{(13.48)*}$$

S_{ab} es una ***integral de solapamiento***.

La ecuación secular (13.45) resulta

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{aa} - W \end{vmatrix} = 0 \qquad (13.49)$$

$$H_{aa} - W = \pm(H_{ab} - S_{ab}W) \qquad (13.50)$$

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \qquad W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \qquad (13.51)$$

Estas dos raíces son límites superiores de las energías de los estados fundamental y primero excitado del H_2^+. Veremos que H_{ab} es negativa, de forma que W_1 es la raíz energía más baja.

Vamos a obtener los coeficientes de (13.43) para cada una de las raíces de la ecuación secular. A partir de la Ecuación (8.55), tenemos

$$(H_{aa} - W)c_a + (H_{ab} - S_{ab}W)c_b = 0 \qquad (13.52)$$

Sustituyendo W_1 de (13.51) [o usando (13.50)], obtenemos

$$c_a/c_b = 1 \qquad (13.53)$$

$$\phi_1 = c_a(1s_a + 1s_b) \qquad (13.54)$$

Determinamos c_a por normalización:

$$|c_a|^2 \int (1s_a^2 + 1s_b^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b) dv - 1 \qquad (13.55)$$

$$|c_a| = \frac{1}{(2 + 2S_{ab})^{1/2}} \qquad (13.56)$$

La función de prueba normalizada correspondiente a la energía W_1 es pues

$$\phi_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2}(1 + S_{ab})^{1/2}} \qquad (13.57)$$

Para la raíz W_2, encontramos $c_b = -c_a$, y

$$\phi_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2}(1 - S_{ab})^{1/2}} \qquad (13.58)$$

Las ecuaciones (13.57) y (13.58) no suponen ninguna sorpresa. Como los núcleos son idénticos, esperamos que $|\phi|^2$ permanezca inalterada para el intercambio de a y b; en otras palabras, no esperamos polaridad en el enlace.

Vamos a considerar la evaluación de las integrales H_{aa}, H_{ab}, y S_{ab}. A partir de (13.44) y (13.33), el integrando de S_{ab} es $1s_a 1s_b = k^3\pi^{-1}e^{-k(r_a+r_b)} = k^3\pi^{-1}e^{-kR\xi}$. El elemento de volumen en coordenadas elípticas confocales es (*Eyring, Walter y Kimball*, Apéndice III)

$$dv = \tfrac{1}{8}R^3(\xi^2 - \eta^2) d\xi\, d\eta\, d\phi \qquad (13.59)$$

Sustituyendo estas expresiones para $1s_a 1s_b$ y dv en S_{ab}, y usando la integral (A.10) del Apéndice para la integral en ξ, nos da (Problema 13.17)

$$S_{ab} = e^{-kR}(1 + kR + \tfrac{1}{3}k^2R^2) \tag{13.60}$$

La evaluación de H_{aa} y H_{ab} se considera en el Problema 13.18. Los resultados son

$$H_{aa} = \tfrac{1}{2}k^2 - k - R^{-1} + e^{-2kR}(k + R^{-1}) \tag{13.61}$$

$$H_{ab} = -\tfrac{1}{2}k^2 S_{ab} - k(2 - k)(1 + kR)e^{-kR} \tag{13.62}$$

donde $\hat{H}$ viene dado por (13.32) y, por tanto, se omite la repulsión internuclear.

Substituyendo los valores para las integrales en (13.51), obtenemos

$$W_{1,2} = -\tfrac{1}{2}k^2 + \frac{k^2 - k - R^{-1} + R^{-1}(1 + kR)e^{-2kR} \pm k(k-2)(1 + kR)e^{-kR}}{1 \pm e^{-kR}(1 + kR + k^2R^2/3)} \tag{13.63}$$

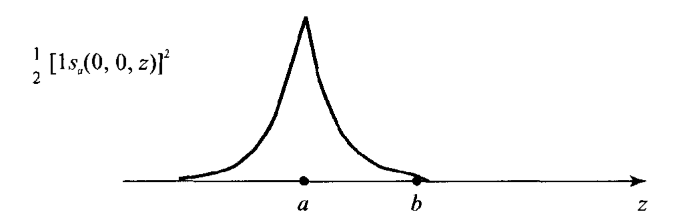
donde el signo superior corresponde a W_1. Puesto que $\hat{H}$ en (13.32) omite la repulsión internuclear $1/R$, W_1 y W_2 son aproximaciones a la energía puramente electrónica E_{el}, y $1/R$ se debe añadir a $W_{1,2}$ para obtener $U_{1,2}(R)$ [Ecuación (13.8)].

La tarea final es variar el parámetro k para muchos valores de R, de forma que minimicemos en primer lugar $U_1(R)$, y después $U_2(R)$. Esto puede hacerse numéricamente usando un computador (Problema 13.20), o analíticamente (Problema 13.19). Los resultados son que, para la función $1s_a + 1s_b$ (13.57), k aumenta casi monotónicamente de 1 a 2 conforme R decrece de ∞ a 0; para la función $1s_a$ - $1s_b$ (13.58), k decrece casi monotónicamente de 1 a 0.4 conforme R decrece de ∞ a 0 [C.A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 1479 (1937)]. Puesto que $0 < k \le 2$ y, $S_{ab} > 0$, la Ecuación (13.62) muestra que la integral de resonancia H_{ab} es siempre negativa. Por tanto, W_1 en (13.51) corresponde al estado electrónico fundamental $\sigma_g 1s$ del H_2^+. Para el estado fundamental, se obtiene $k(R_e) = 1.24$.

Podríamos preguntarnos por qué el parámetro variacional k para el estado $\sigma_u^* 1s$ tiende a 0.4 en lugar de a 2, cuando R tiende a cero. La respuesta es que este estado del H_2^+ no tiende al estado fundamental (1s) del He^+ cuando r tiende a cero. El estado $\sigma_u^* 1s$ tiene paridad impar, y debe correlacionarse con un estado impar del He^+. Los estados impares más bajos del He^+ son los estados 2p (Sección 11.5); como el estado $\sigma_u^* 1s$ tiene momento angular orbital electrónico según el eje internuclear (z) cero, este estado debe tender a un estado atómico 2p con $m = 0$, esto es, al estado $2p_0 = 2p_z$.

Habiendo encontrado $k(R)$ para cada raíz, calculamos W_1 y W_2 a partir de (13.63), y añadimos $1/R$. para obtener las curvas $U(R)$. La curva $U(R)$ obtenida para el estado fundamental tiene un mínimo en 2.00 bohrs (Problema 13.21), que concuerda bien con el verdadero valor R_e, 2.009 bohrs, y tiene $U(R_e) = -15.96$ eV, lo que da un valor para D_e de 2.36 eV, comparado con el valor correcto de 2.79 eV. (Si no variamos k, y simplemente lo igualamos a 1, obtenemos $R_e = 2.49$ bohrs, y $D_e = 1.76$ eV.)

Consideremos la apariencia de las funciones de prueba para los estados $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ para valores intermedios de R. La Figura 13.6 muestra los valores de las funciones $(1s_a)^2$ y $(1s_b)^2$ para puntos del eje internuclear (*véase* también la Figura 6.7). Para la función $\sigma_g 1s$, $1s_a + 1s_b$, obtenemos una acumulación de densidad de probabilidad entre los núcleos, como se muestra en la Figura 13.7. Es especialmente significativo que la acumulación de carga entre los núcleos es mayor que la obtenida tomando simplemente la suma de las densidades de carga atómica separadas. La densidad de probabilidad para un electrón en un orbital atómico $1s_a$ es $(1s_a)^2$. Si sumamos la densidad de probabilidad para la mitad de un electrón en un OA $1s_a$ y la mitad de un electrón en un OA $1s_b$,



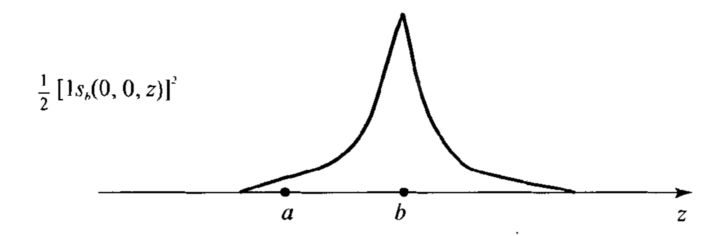


FIGURA 13.6 Densidades de probabilidad atómica para el H_2^+. Repárese en las cúspides de las densidades en los núcleos.

obtenemos

$$\tfrac{1}{2}(1s_a^2 + 1s_b^2) \tag{13.64}$$

Sin embargo, en mecánica cuántica no añadimos las densidades de probabilidad atómica separada. En lugar de ello, sumamos las funciones de onda, como en (13.54). Entonces, la densidad de probabilidad del estado fundamental del H_2^+ es

$$\phi_1^2 = \frac{1}{2(1+S_{ab})}[1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a 1s_b)] \tag{13.65}$$

La diferencia entre (13.65) y (13.64) es

$$\phi_1^2 - \tfrac{1}{2}(1s_a^2 + 1s_b^2) = \frac{1}{2(1+S_{ab})}[2(1s_a 1s_b) - S_{ab}(1s_a^2 + 1s_b^2)] \tag{13.66}$$

Haciendo $R = 2.00$ y $k = 1.24$ en la Ecuación (13.60), encontramos que $S_{ab} = 0.46$ en R_e. (Podría pensarse que debido a la ortogonalidad de los diferentes OA, la integral de solapamiento S_{ab} debería ser cero. Sin embargo, los OA $1s_a$ y $1s_b$ son funciones propias de ***diferentes*** operadores

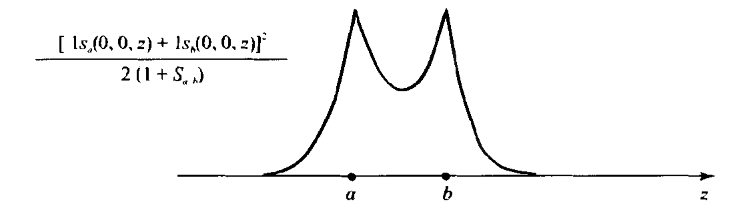


FIGURA 13.7 Densidad de probabilidad según el eje internuclear para las funciones CLOA-OM $N(1s_a + 1s_b)$

Hamiltonianos, uno para el átomo de hidrógeno a y otro para el átomo de hidrógeno b; por tanto, el teorema de ortogonalidad no es aplicable.)

Consideremos ahora las magnitudes relativas de los dos términos contenidos en el corchete de (13.66) para puntos del eje molecular. A la izquierda del núcleo a, la función $1s_b$ es muy pequeña; a la derecha del núcleo b, la función $1s_a$ es muy pequeña. Por tanto, fuera de las regiones situadas entre los núcleos, el producto $1s_a 1s_b$ es pequeño, y el segundo término del corchete (13.66) es dominante. Esto da una disminución de la densidad de carga electrónica fuera de la región internuclear con respecto a la suma de las densidades de los átomos individuales. Ahora consideremos la región entre los núcleos. En el punto medio del eje internuclear (y en cualquier lugar del plano perpendicular al eje y que lo bisecta), tenemos $1s_a = 1s_b$, y los términos entre corchetes en (13.66) se convierten en $2(1s_a)^2 \quad 0.92(1s_a)^2 \approx 1s_a^2$, que es positivo. Obtenemos así una acumulación de la densidad de probabilidad de carga entre los núcleos de la molécula con respecto a la suma de las densidades de los átomos individuales. Esta acumulación de la carga electrónica entre los núcleos permite a los electrones sentir la atracción de ambos núcleos al mismo tiempo, lo que disminuye su energía potencial. El aumento del solapamiento, en la región internuclear, entre los orbitales atómicos que forman el enlace, aumenta la carga compuesta en esta región. [Nuestro argumento se ha basado en las función de onda aproximada (13.57). Si representamos la Figura 13.7 usando la verdadera función de onda, obtendremos una gráfica muy similar, excepto que la función de onda verdadera es un poco más grande entre los núcleos y un poco más pequeña fuera de la región internuclear que (13.57).]

La discusión precedente parece atribuir fundamentalmente el enlace de H_2^+ a la disminución de la energía potencial electrónica promedio que resulta de tener el electrón compartido interactuando con dos núcleos en lugar de con uno solo. Esto, sin embargo, es una descripción incompleta. Los cálculos del H_2^+ de Feinberg y Ruedenberg muestran que la disminución en la energía potencial electrónica debida a la compartición es del mismo orden de magnitud que la energía de repulsión nuclear $1/R$, y, por tanto, ella sola es insuficiente para dar lugar al enlace. Otros dos efectos contribuyen también al enlace. El aumento en el exponente del orbital atómico ($k = 1.24$ en R_e frente a 1.0 en ∞) origina que se acumule carga cerca de los núcleos (así como en la región internuclear), y esto disminuye aún más la energía potencial electrónica. Por otra parte, la concentración de carga en la región internuclear anula $\partial\psi/\partial z$ en el punto medio del eje molecular, y la hace pequeña en la región próxima a este punto; por tanto, la componente z de la energía cinética electrónica promedio [que puede expresarse como $\frac{1}{2}\int|\partial\psi/\partial z|^2 d\tau$; Problema 7.5b] disminuye si la comparamos con la atómica $\langle T_z\rangle$. (Sin embargo, la energía cinética electrónica *total* promedio aumenta; *véase* Sección 14.2.) Para más detalles, *véase* M.J. Feinberg y K. Ruedemberg, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1495 (1971); M.P. Melrose y col., *Theor. Chim. Acta*, **88**, 311 (1994). Wilson y Goddard también han resaltado el importante papel de la energía cinética en el enlace. [C.W. Wilson y W.A. Goddard, *Chem. Phys. Lett.*, **5**,45 (1970); *Theor. Chim. Acta*, **26**, 195 (1972); W.A. Goddard y C.W. Wilson, *Theor. Chim. Acta*, **26**, 211 (1972).]

Bader, sin embargo, ha criticado duramente el punto de vista de Feinberg y Ruedenberg. Bader afirma (entre otras cosas) que el H_2^+ y el H_2 son atípicos, y que, en contraste con el incremento de densidad de carga en las proximidades inmediatas a los núcleos, en el H_2 y en el H_2^+ la formación de moléculas con otros átomos diferentes del de H usualmente va acompañada de una reducción sustancial de la densidad de carga en las proximidades inmediatas a los núcleos. *Véase* R.F.W. Bader en *The Force Concept in Chemistry*, B.M. Deb, ed., Van Nostrand Reinhold, 1981, páginas 65-67, 71, 95-100. 113-115. Es necesario efectuar más estudios antes de que el origen del enlace covalente se pueda considerar una cuestión resuelta.

La función de prueba $\sigma_u^* 1s$, $1s_a - 1s_b$ es proporcional a $e^{\ r_a} - e^{\ r_b}$. En un plano perpendicular al eje internuclear y en el punto medio entre los núcleos, tenemos $r_a = r_b$, de forma que este plano es un plano nodal para la función $\sigma_u^* 1s$. No obtenemos acumulación de carga entre los núcleos

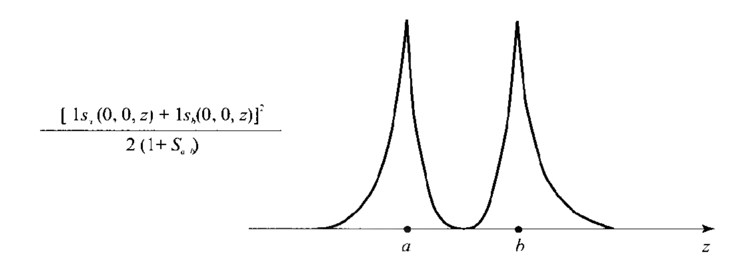


FIGURA 13 8 Densidad de probabilidad a lo largo del eje internuclear para la función CLOA-OM $N'(1s_a$ - $1s_b)$.

para este estado, y la curva $U(R)$ no tiene mínimo. Decimos que el orbital $\sigma_g 1s$ es ***enlazante***, y que el orbital $\sigma_u^* 1s$ en ***antienlazante*** (*véase* la Figura 13.8).

La reflexión de las coordenadas del electrón en el plano de simetría σ_h perpendicular al eje molecular en el punto medio entre los núcleos, convierte r_a en r_b y r_b en r_a, y deja ϕ inalterada [Ecuación (13.79)]. El operador $\hat{O}_{\sigma_h}$ (Sección 12.1) conmuta con el Hamiltoniano (13.32) y con el operador paridad (inversión). Por tanto, podemos escoger las funciones de onda del H_2^+ de forma que sean funciones propias de este operador reflexión, así como del operador paridad. Puesto que el cuadrado de este operador de reflexión es el operador unidad, sus valores propios deben ser +1 y −1 (Sección 7.5). Los estados del H_2^+ para los cuales la función de onda cambia de signo con la reflexión en este plano (valor propio −1) se denotan por un asterisco como superíndice de la letra que especifica λ; los estados cuya función de onda no se ve alterada con la reflexión en este plano se dejan sin asterisco. Como los orbitales con valor propio −1 para esta reflexión tienen un plano nodal entre los núcleos, los orbitales con asterisco son antienlazantes.

En lugar de usar gráficas, podemos hacer diagramas de contorno de los orbitales (Sección 6.7); *véase* Figura 13.9.

Podíamos comparar el tratamiento precedente del H_2^+ con el tratamiento de perturbaciones de los niveles $1s2s$ del helio (Sección 9.7). En aquel caso partimos de las funciones degeneradas 1s(1)2s(2) y 1s(2)2s(1). Debido a la simetría del Hamiltoniano con respecto al intercambio de electrones idénticos, obtuvimos como funciones correctas de orden cero $[1s(1)2s(2) \pm 1s(2)2s(1)]/\sqrt{2}$. Para el H_2^+, partimos de las funciones degeneradas $1s_a$ y $1s_b$. Debido a la simetría del Hamilto-

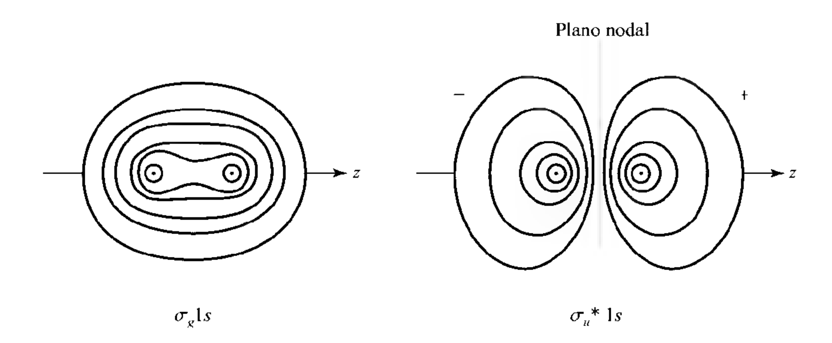


FIGURA 13.9 Contorno de $|\psi|$ constante para los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. Las superficies de contorno tridimensional se generan rotando estas figuras en torno al eje z. Nótese el parecido de los contornos del OM antienlazante con los del OA $2p_z$

niano electrónico con respecto a los núcleos idénticos, las funciones correctas de orden cero serán $(1s_a \pm 1s_b)/\sqrt{2}(1 \pm S_{ab})^{1/2}$.

A veces, el enlace en el H_2^+ se atribuye a la integral de resonancia H_{ab}, ya que en el tratamiento aproximado que hacemos, proporciona la mayor parte de la energía de enlace. Este punto de vista es engañoso. En el tratamiento exacto de la Sección 13.4, no aparece tal integral de resonancia. La integral de resonancia simplemente se deriva de la naturaleza de la aproximación CLOA empleada.

En resumen, hemos formado los dos OM del H_2^+ (13.57) y (13.58), uno enlazante y otro antienlazante, a partir de los OA $1s_a$ y $1s_b$. Las energías OM vienen dadas por la Ecuación (13.51) como

$$W_{1,2} = H_{aa} \pm \frac{H_{ab} - H_{aa}S_{ab}}{1 \pm S_{ab}} \tag{13.67}$$

donde $H_{aa} = \langle 1s_a|\hat{H}|1s_a\rangle$, siendo $\hat{H}$ el Hamiltoniano puramente electrónico del H_2^+. La integral H_{aa} sería la energía puramente electrónica de la molécula si la función de onda electrónica en la molécula fuera $1s_a$. En cierto sentido, H_{aa} es la energía del orbital $1s_a$ en la molécula; en el límite $R = \infty$, H_{aa} llega a ser la energía del OA $1s$ del átomo H. En la molécula, H_{aa} es sustancialmente menor que la energía electrónica de un átomo de H, debido a que el electrón es atraído por ambos núcleos. En la Figura 13.22 se da un diagrama de formación de los OM a partir de los OA. Para obtener $U(R)$, la energía electrónica (incluyendo la respulsión nuclear), debe añadirse $1/R$ a (13.67).

El Problema 13.22 esquematiza el uso de Mathcad para crear una animación que muestre cómo cambia el contorno de los OM CLOA ϕ_1 y ϕ_2 del H_2^+ al cambiar R.

Hemos descrito los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+ de acuerdo con el estado del átomo de hidrógeno obtenido en la disociación. Ésta es una ***descripción de átomos separados***. Alternativamente, podemos usar el estado del átomo formado cuando la distancia internuclear se hace cero. Ésta es la llamada ***descripción de átomos unidos***. Hemos visto que para los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+, los estados de átomos unidos son los estados $1s$ y $2p_0$ del He^+. La designación de átomos unidos se pone a la izquierda del símbolo para λ. El estado $\sigma_g 1s$ tiene pues la designación de átomos unidos $1s\sigma_g$. El estado $\sigma_u^* 1s$ tiene la designación de átomos unidos $2p\sigma_u^*$. No es necesario escribir este estado como $2p_0\sigma_u^*$, debido al hecho de que al ser un estado σ nos dice que se correlaciona con el estado de átomos unidos $2p_0$. En la descripción de átomos unidos, los subíndices g y u no son necesarios, ya que los estados moleculares que se correlacionan con estados atómicos s, d, g,..., deben ser estados g, mientras que los que se correlacionan con los estados atómicos p, f, h,..., deben ser u. A partir de los estados de átomos separados, no podemos decir cuándo una función de onda molecular es g ó u. Así pues, a partir del estado de átomos separados podemos formar, para el H_2^+, una función g y una u.

Antes de construir los orbitales moleculares aproximados para otros estados del H_2^+, consideremos como se puede mejorar la función de prueba (13.57). Desde el punto de vista de la teoría de perturbaciones, (13.57) es la función de onda correcta de orden cero. Sabemos que la perturbación de la formación de la molécula mezclará otros estados del átomo de hidrógeno, además del $1s$. Dickinson, en 1933, usó una función de prueba con mezcla de cierto carácter $2p_0$ (ya que el estado fundamental del H_2^+ es un estado σ, sería erróneo mezclar funciones $2p_\pm$); tomó

$$\phi = [1s_a + c(2p_0)_a] + [1s_b + c(2p_0)_b] \tag{13.68}$$

donde c es un parámetro variacional, y donde (Tabla 6.2)

$$1s_a = k^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-kr_a}, \qquad (2p_0)_a = (2p_z)_a = \frac{\beta^{5/2}}{4(2\pi)^{1/2}} r_a e^{-\beta r_a/2} \cos\theta_a$$

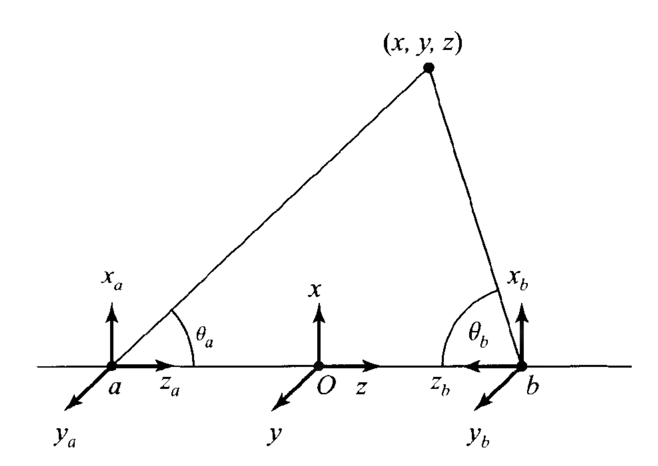


FIGURA 13.10 Sistema de coordenadas para una molécula diatómica homonuclear

siendo k y β otros dos parámetros variacionales. Las expresiones para $1s_b$ y $(2p_0)_b$ son similares. Los ángulos θ_a y θ_b se refieren a dos series de coordenadas esféricas, una para cada núcleo; *véase* la Figura 13.10. Las definiciones de θ_a y θ_b corresponden a usar un sistema de coordenadas sobre el átomo a definido a derechas, y un sistema sobre el átomo b definido a izquierdas. El coeficiente c tiende a cero cuando r tiende a cero o a infinito.

La mezcla de dos o más OA sobre el mismo átomo se denomina ***hibridación***. La función $1s + c2p_0$ es un orbital atómico híbrido. Puesto que la función $2p_0$ es positiva en un lóbulo y negativa en el otro, la inclusión de $2p_0$ produce la creación de una carga adicional entre los núcleos, dando una energía de enlace mayor. La hibridación permite que se dé la polarización de los orbitales atómicos $1s_a$ y $1s_b$ en la formación de la molécula. La función (13.68) proporciona una curva $U(R)$ con un mínimo en 2.01 bohrs. A esta distancia, los parámetros tienen los valores k=1.246, β=2.965, y c=0.138 [F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, **54**, 530 (1971)]. El valor calculado de D_e es 2.73 eV, muy próximo al verdadero valor de 2.79 eV.

Se han usado muchas otras funciones variacionales para el estado fundamental del H_2^+. Para un listado parcial, *véase* M. Geller y col., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2693 (1962); F. Weinhold y A.B. Chinen, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3798 (1972).

Una nota final. Las funciones de onda aproximadas de este capítulo están escritas en unidades atómicas. Cuando se reescriban estas funciones en unidades ordinarias, debemos recordar que las funciones de onda no son adimensionales. La función de onda de una partícula ψ tiene unidades de longitud$^{-3/2}$(Sección 3.5). Los OA $1s_a$ y $1s_b$ que intervienen en las funciones (13.57) y (13.58) vienen dados en unidades atómicas por (13.44); en unidades ordinarias, $1s_a = (k/a_0)^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-kr_a/a_0}$.

13.6 ORBITALES MOLECULARES PARA ESTADOS EXCITADOS DEL H_2^+

En la sección anterior, hemos usado las funciones aproximadas (13.57) y (13.58) para los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+. Ahora vamos a construir funciones aproximadas para estados más excitados, con lo que confeccionaremos un conjunto de orbitales moleculares tipo H_2^+. Luego, usaremos esos OM para discutir las moléculas diatómicas polielectrónicas cualitativamente, exactamente igual que usamos los OA para discutir los átomos polielectrónicos.

Para obtener aproximaciones a OM más elevados del H_2^+, podemos usar el método de variaciones lineal. Vimos que es natural tomar funciones variacionales para el H_2^+ como combinaciones de orbitales atómicos hidrogenoides, dando lugar a OM CLOA. Para obtener OM aproximados para

estados elevados, debemos añadir más OA a la combinación lineal. Así, para obtener funciones de onda aproximadas para los seis estados σ más bajos del H_2^+, usamos una combinación lineal de las tres funciones hidrogenoides más bajas, $m - 0$, sobre cada átomo:

$$\phi = c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3(2p_0)_a + c_4 1s_b + c_5 2s_b + c_6(2p_0)_b$$

Al igual que ocurría en la última sección para la función (13.43), la simetría de las moléculas diatómicas homonucleares hace que los coeficientes de los orbitales situados sobre el átomo b sean ± 1 veces los coeficientes correspondientes de los orbitales sobre el átomo a:

$$\phi = [c_1 1s_a + c_2 2s_a + c_3(2p_0)_a] \pm [c_1 1s_b + c_2 2s_b + c_3(2p_0)_b] \tag{13.69}$$

donde el signo superior corresponde a los estados pares (g).

Consideremos las magnitudes relativas de los coeficientes en (13.69). Para los dos estados electrónicos que se disocian en un átomo de hidrógeno $1s$, esperamos que c_1 sea considerablemente mayor que c_2 o c_3, ya que c_2 y c_3 se anulan en el límite cuando R tiende a infinito. Así, la función de Dickinson (13.68) tiene el coeficiente $2p_0$ igual a un séptimo del coeficiente de $1s$ en R_e. (Esta función no incluye un término $2s$, pero, si lo hiciera, encontraríamos que su coeficiente es pequeño comparado con el coeficiente de $1s$.) Como primera aproximación, haremos c_2 y c_3 igual a cero, tomando

$$\phi = c_1(1s_a \pm 1s_b) \tag{13.70}$$

como una aproximación a las funciones de onda de estos dos estados (como ya hemos hecho). Desde el punto de vista de la teoría de perturbaciones, si tomamos los átomos por separado como problema sin perturbar, las funciones (13.70) son las funciones correctas de orden cero.

El mismo argumento para los dos estados que se disocian en el átomo de hidrógeno $2s$ da como funciones de onda aproximadas para ellos

$$\phi = c_2(2s_a \pm 2s_b) \tag{13.71}$$

ya que c_1 y c_3 son pequeñas para estos estados. Las funciones (13.71) son sólo una aproximación a la que nos gustaría encontrar si lleváramos a cabo el tratamiento de variación lineal; para obtener límites superiores rigurosos para las energías de estos estados del H_2^+, debemos usar la función de prueba (13.69) y resolver la ecuación secular apropiada (8.59) (o usar álgebra matricial; Sección 8.6).

En general, tenemos dos estados del H_2^+ que se correlacionan con cada estado de los átomos separados, y las funciones CLOA $f_a + f_b$ y $f_a - f_b$, donde f es una función de onda hidrogenoide, serán aproximaciones rudimentarias a las funciones de onda de esos dos estados. Las funciones (13.70) dan los estados $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$. De forma similar, las funciones (13.71) dan los orbitales moleculares $\sigma_g 2s$ y $\sigma_u^* 2s$. Las otras líneas de contorno para esos orbitales son como las de los correspondiente OM obtenidos a partir de los OA $1s$. Sin embargo, como los OA $2s$ tienen una esfera nodal, mientras que los OA $1s$ no la tienen, cada uno de los OM tiene una superficie nodal más que el correspondiente OM $\sigma_g 1s$ ó $\sigma_u^* 1s$.

A continuación, tenemos las combinaciones

$$(2p_0)_a \pm (2p_0)_b - (2p_z)_a \pm (2p_z)_b \tag{13.72}$$

que dan los orbitales moleculares $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$ (Figura 13.11). Éstos son OM σ, aunque pensemos que se correlacionan con OA separados $2p$, ya que tienen $m = 0$.

La discusión precedente está simplificada. Para el átomo de hidrógeno, los OA $2s$ y $2p$ son degenerados, y, por tanto, esperamos que las funciones de onda correctas de orden cero para los

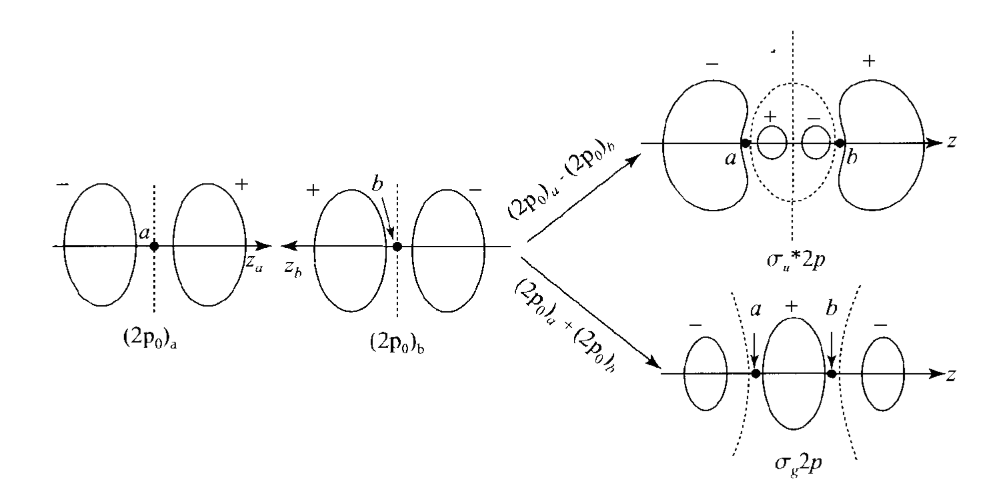


FIGURA 13.11 Formación de los OM $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$ a partir de los OA $2p_z$. Las líneas de trazos indican las superficies nodales. Los signos sobre los contornos corresponden al signo de la función de onda. Los contornos son simétricos en torno al eje z. (Debido a la hibridación sustancial $2s - 2p$, estos contornos no son representaciones precisas de las formas de los verdaderos OM. Para contornos precisos, *véase* la referencia de la Figura 13.20.)

OM del H_2^+ ($\sigma_g 2s$, $\sigma_u^* 2s$, $\sigma_g 2p$ y $\sigma_u^* 2p$) sean cada una de ellas mezcla de los OA $2s$ y $2p$, en vez de contener sólo el carácter $2s$ ó $2p$. [En el límite $R \to \infty$, el H_2^+ consta de un átomo de H perturbado por un campo eléctrico, esencialmente uniforme, de un protón muy distante. El Problema 9.17 demuestra que las funciones correctas de orden cero para los niveles $n = 2$ de un átomo de H en un campo eléctrico uniforme en la dirección z, son $2^{-1/2}(2s + 2p_0)$, $2^{-1/2}(2s - 2p_0)$, $2p_1$, y $2p_{-1}$. Así, para el H_2^+, $2s$ y $2p_0$ en las Ecuaciones (13.71) y (13.72) se reemplazarán por $2s + 2p_0$ y $2s - 2p_0$.] Para moléculas que se disócian en átomos polielectrónicos, los OA $2s$ y $2p$ de los átomos separados no son degenerados, pero están muy próximos en energía. Por tanto, las correcciones de primer orden a las funciones de onda mezclaran substancialmente carácter $2s$ en los OM $\sigma 2p$, y carácter $2p$ en los OM $\sigma 2s$. Así, la designación de un OM còmo $\sigma 2s$ ó $\sigma 2p$ no se tomará demasiado literalmente. Para el H_2^+ y el H_2, es preferible la designación de los OM de átomos unidos, a las designaciones de átomos separados, pero usaremos mayormente la segunda opción.

Para los otros dos orbitales atómicos $2p$, podemos usar bien las funciones complejas $2p_{+1}$ y $2p_{-1}$, bien las funciones reales $2p_x$ y $2p_y$. Si queremos OM que sean funciones propias de $\hat{L}_z$, escogeremos los orbitales complejos p, que dan los OM

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b \tag{13.73}$$

$$(2p_{+1})_a - (2p_{+1})_b \tag{13.74}$$

$$(2p_{-1})_a + (2p_{-1})_b \tag{13.75}$$

$$(2p_{-1})_a - (2p_{-1})_b \tag{13.76}$$

Puesto que $\phi_a = \phi_b = \phi$, a partir de la Ecuación (6.114) tenemos,

$$(2p_{+1})_a + (2p_{+1})_b = \tfrac{1}{8}\pi^{-1/2}(r_a e^{-r_a/2} \operatorname{sen}\theta_a + r_b e^{-r_b/2} \operatorname{sen}\theta_b)e^{i\phi} \tag{13.77}$$

Como $\lambda = |m| = 1$, éste es un orbital π. La operación de inversión conlleva la transformación de

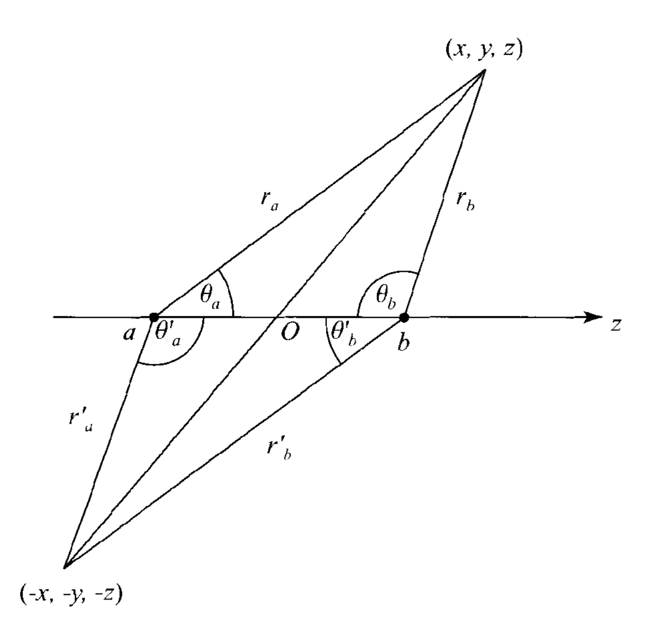


FIGURA 13.12 Efecto de las inversión de las coordenadas de los electrones en H_2^+. Tenemos $r'_a = r_b$, $r'_b = r_a$, y $\phi' = \phi + \pi$.

coordenadas (Figura 13.12)

$$r_a \to r_b, \qquad r_b \to r_a, \qquad \phi \to \phi + \pi \tag{13.78}$$

Tenemos $e^{i(\phi+\pi)} = (\cos\,\pi\, + \,i\, \text{sen}\,\pi)e^{i\phi} = -e^{i\phi}$. En la Figura 13.12, vemos que la inversión convierte θ_a en θ_b, y viceversa. Así, la inversión convierte (13.77) en su opuesta, lo que significa que es un orbital u. La reflexión en un plano perpendicular al eje en el punto medio de los núcleos provoca las siguientes transformaciones (Problema 13.27):

$$r_a \to r_b, \qquad r_b \to r_a, \qquad \phi \to \phi, \qquad \theta_a \to \theta_b, \qquad \theta_b \to \theta_a \tag{13.79}$$

Esto deja (13.77) inalterada, de forma que tenemos un orbital sin asterisco (enlazante). La designación de (13.77) es, entonces, $\pi_u 2p_{+1}$.

La función (13.77) es compleja. Tomando su valor absoluto, podemos representar el contorno orbital de densidad de probabilidad constante (Sección 6.7). Como $|e^{i\phi}| = 1$, la densidad de probabilidad es independiente de ϕ, dando una densidad que es simétrica en torno al eje z (internuclear). La Figura 13.13 muestra una sección transversal de este orbital en un plano que contiene a los núcleos. Las formas tridimensionales se obtienen rotando esta figura en torno al eje z, creando una especie de rosco gordo.

El OM (13.75) difiere de (13.77) solamente en que $e^{i\phi}$ está reemplazado por $e^{-i\phi}$, y se designa por $\pi_u 2p_{-1}$. La coordenada ϕ interviene en el Hamiltoniano del H_2^+ como $\partial^2/\partial\phi^2$. Como $\partial^2 e^{i\phi}/\partial\phi^2 = \partial^2 e^{-i\phi}/\partial\phi^2$, los estados (13.73) y (13.75) tienen la misma energía. Recordemos (Sección 13.4) que los niveles de energía $\lambda = 1$ son doblemente degenerados, correspondiendo a $m = \pm 1$. Puesto que $|e^{i\phi}| = |e^{-i\phi}|$, los OM $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_u 2p_{-1}$ tienen la misma forma, al igual que los OA $2p_{+1}$ y $2p_{-1}$.

Las funciones (13.74) y (13.76) dan los OM $\pi_g^* 2p_{+1}$ y $\pi_g^* 2p_{-1}$. Estas funciones no aportan carga

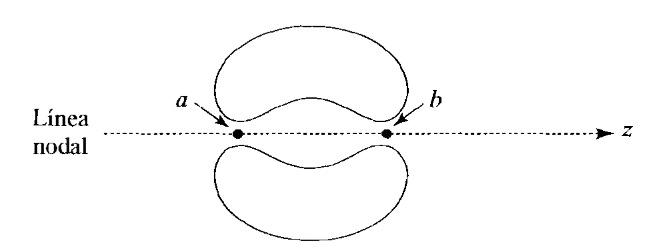


FIGURA 13.13 Sección transversal del orbital molecular $\pi_u 2p_{+1}$ (o $\pi_u 2p_{-1}$). Para obtener la superficie de contorno tridimensional, rotar la figura en torno al eje z. El eje z es una línea nodal para este OM (como lo es para el OA $2p_{+1}$.)

entre los núcleos; *véase* la Figura 13.14.

Consideremos la alternativa más familiar, consistente en usar los OA $2p_x$ y $2p_y$ para formar los OM. La combinación lineal

$$(2p_x)_a + (2p_x)_b \tag{13.80}$$

da el OM $\pi_u 2p_x$ (Figura 13.15). Este OM no es simétrico en torno al eje internuclear, pero aporta densidad de probabilidad en dos lóbulos, uno por encima y otro por debajo del plano yz, que es un plano nodal para esta función. La función de onda tiene signo opuesto en cada cara de este plano. La combinación lineal

$$(2p_x)_a - (2p_x)_b \tag{13.81}$$

da el OM $\pi_g^* 2p_x$(Figura 13.15). Ya que las funciones $2p_y$ difieren de las funciones $2p_x$ solamente en una rotación en torno al eje internuclear, dan OM que difieren de los de la Figura 13.15 en una rotación de 90° en torno al eje z. Las combinaciones lineales

$$(2p_y)_a + (2p_y)_b \tag{13.82}$$

$$(2p_y)_a - (2p_y)_b \tag{13.83}$$

dan los orbitales moleculares $\pi_u 2p_y$ y $\pi_g^* 2p_y$. Los OM (13.80) y (13.82) tienen la misma energía. (Nótese que los OM g $\pi 2p$ son antienlazantes, mientras que los OM u $\pi 2p$ son enlazantes.)

Al igual que los OA $2p_x$ y $2p_y$ son combinación lineal de los OA $2p_{+1}$ y $2p_{-1}$ [Ecuaciones (6.118) y (6.120)], los OM $\pi_u 2p_x$ y $\pi_u 2p_y$ son combinaciones lineales de $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_u 2p_{-1}$. Podemos usar cualquier combinación lineal de las funciones propias de un nivel de energía degenerado y seguir teniendo una función propia de la misma energía. Del mismo modo que los OA $2p_{+1}$ y $2p_{-1}$ son funciones propias de $\hat{L}_z$, y los OA $2p_x$ y $2p_y$ no lo son, los OM $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_u 2p_{-1}$ son funciones

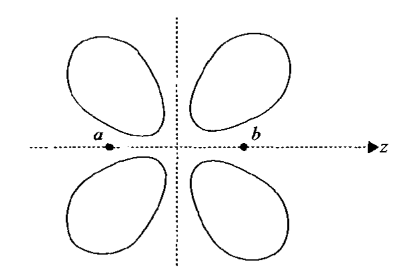


FIGURA 13.14 Sección transversal del OM $\pi_g^* 2p_{+1}$ (o $\pi_g^* 2p_{-1}$). Para obtener la superficie de contorno tridimensional, rotar la figura en torno al eje z. El eje z y el plano xy son nodales.

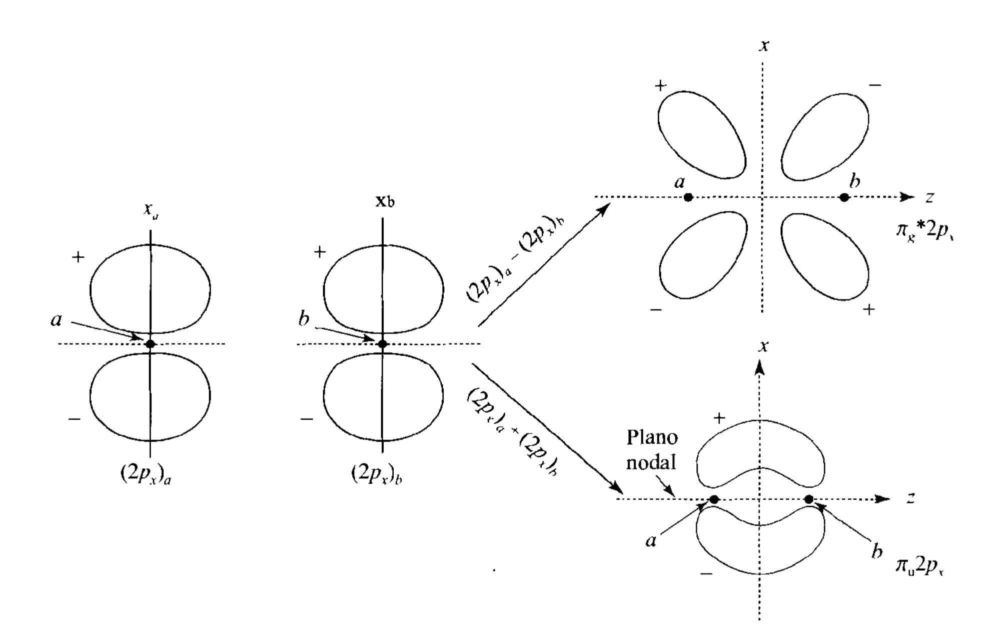


FIGURA 13.15 Formación de los OM $\pi_u 2p_x$ y $\pi_g^* 2p_x$. Como $\phi = 0$ en el plano xz , las secciones transversales de esos OM en el plazo xz son las mismas que para los correspondientes OM, $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_g^* 2p_{-1}$. Sin embargo, los OM $\pi 2p_x$ no son simétricos con respecto al eje z. Más bien, constan de lóbulos de densidad de probabilidad por encima y por debajo del plano nodal yz.

propias de $\hat{L}_z$ y los OM $\pi_u 2p_x$ y $\pi_u 2p_y$ no lo son. Para el nivel de energía $\pi_u 2p$ del H_2^+, podemos usar el par de OM reales (13.80) y (13.82), o el par de OM complejos (13.73) y (13.75), o cualesquiera dos combinaciones lineales, linealmente independientes, de esas funciones.

Hemos mostrado la correlación de los OM del H_2^+ con los OA de los átomos separados. También hemos mostrado cómo correlacionan con los OA de los átomos unidos. Conforme R tiende a cero, el OM $\sigma_u^* 1s$ (Figura 13.9) se parece cada vez más al OA $2p_z$, con el que se correlaciona. De forma similar, los OM $\pi_u 2p$ correlacionan con los estados de átomos unidos p, mientras que los OM $\pi_g^* 2p$ correlacionan con los estados de átomos unidos d.

Podemos tratar una molécula aplicando la teoría de perturbaciones al correspondiente átomo unido, tomando la perturbación $\hat{H}' = \hat{H}_{\text{mol}} - \hat{H}_{\text{AU}}$. Usando la teoría de perturbaciones, encontramos que la energía puramente electrónica de una molécula diatómica tiene la siguiente forma, para valores pequeños de la distancia internuclear R [W.A. Bingel, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1250 (1959); I.N. Levine, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3444 (1964); **41**, 2044 (1964); W. Byers Brown y E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3934 (1966)]:

$$E_{\text{el}} = E_{\text{AU}} + aR^2 + bR^3 + cR^4 + dR^5 + eR^5 \ln R + \cdots \tag{13.84}$$

donde E_{AU} es la energía de los átomos unidos, y a, b, c, d, e,... son constantes.

13.7 CONFIGURACIONES OM DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES

Ahora vamos a usar los OM del H_2^+ desarrollados en la última sección para analizar las moléculas diatómicas homonucleares. Si ignoramos las repulsiones interelectrónicas, la función de onda de orden cero es un determinante de Slater de espín-orbitales monoelectrónicos tipo H_2^+. Aproxi-

TABLA 13.1 Nomenclatura de orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares

Descripción de átomos separados	Descripción de átomos unidos	Numeración por simetría
$\sigma_g 1s$	$1s\sigma_g$	$1\sigma_g$
$\sigma_u^* 1s$	$2p\sigma_u^*$	$1\sigma_u$
$\sigma_g 2s$	$2s\sigma_g$	$2\sigma_g$
$\sigma_u^* 2s$	$3p\sigma_u^*$	$2\sigma_u$
$\pi_u 2p$	$2p\pi_u$	$1\pi_u$
$\sigma_g 2p$	$3s\sigma_g$	$3\sigma_g$
$\pi_g^* 2p$	$3d\pi_g^*$	$1\pi_g$
$\sigma_u^* 2p$	$4p\sigma_u^*$	$3\sigma_u$

mamos la parte espacial de los espín-orbitales del H_2^+ por los OM CLOA de la última sección. Posteriormente, discutiremos tratamientos que van más allá de esta simplificada aproximación.

Los tamaños y energías de los OM varían con la distancia internuclear para cada molécula, y también al pasar de una molécula a otra. Así, vimos cómo variaba con R el exponente orbital k de la función de prueba del H_2^+ (13.54). Cuando pasamos a moléculas con carga nuclear más elevada, el parámetro k para el OM $\sigma_g 1s$ aumentará, dando un OM más compacto. Queremos considerar el orden de energía de los OM. Debido a la variación de las energías con R y a las variaciones de una molécula a otra, se dan numerosos cruces, al igual que para las energías de los orbitales atómicos (Figura 11.2). Por tanto, no podemos dan un orden definitivo. Sin embargo, el siguiente es el orden en que el los OM se llenan al recorrer la tabla periódica:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_{+1} = \pi_u 2p_{-1} < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_{+1} = \pi_g^* 2p_{-1} < \sigma_u^* 2p$$

Cada orbital enlazante se llena antes que el correspondiente orbital antienlazante. Los orbitales $\pi_u 2p$ están muy próximos en energía al orbital $\sigma_g 2p$, y en otro tiempo se creyó que el orbital $\sigma_g 2p$ se llenaba primero.

Además de la designación de átomos separados, hay otras formas de referirse a los OM; *véase* la Tabla 13.1. La segunda columna de esta tabla da las designaciones de átomos unidos. La nomenclatura de la tercera columna usa $1\sigma_g$ para el OM más bajo σ_g, $2\sigma_g$ para el segundo OM más bajo, y así sucesivamente.

La Figura 13.16 muestra cómo correlacionan estos OM con los OA de los átomos separados y de los átomos unidos. Debido a la variación de las energías de los OM de una molécula a otra, este diagrama no es cuantitativo. (La palabra correlación se usa aquí con el significado de correspondencia; éste es un significado diferente al del término correlación electrónica.)

Recordemos (Problema 7.23 y Figura 6.13) que los OA de átomos unidos s, d, g,... son funciones pares y, por tanto, correlacionan con los OM *gerade* (g), mientras que los OA p, f, h,... son funciones impares y, por tanto, se correlacionan con los OM *ungerade* (u).

Un principio útil para dibujar diagramas de correlación es la *regla de no cruce*, que establece que para los diagramas de correlación de OM de moléculas diatómicas polielectrónicas, las energías de los OM con la misma simetría no pueden cruzarse. Para OM diatómicos, la palabra *simetría* se emplea cuando el orbital es g o u, y cuando es σ, π, δ,.... Por ejemplo, dos OM σ_g no pueden cruzarse en un diagrama de correlación. De la regla de no cruce, podemos concluir que el OM más bajo de un tipo de simetría dada, debe correlacionarse con el OA de átomos unidos más bajos, de esa simetría, y de forma similar para los orbitales más altos. [Una regla de no cruce similar

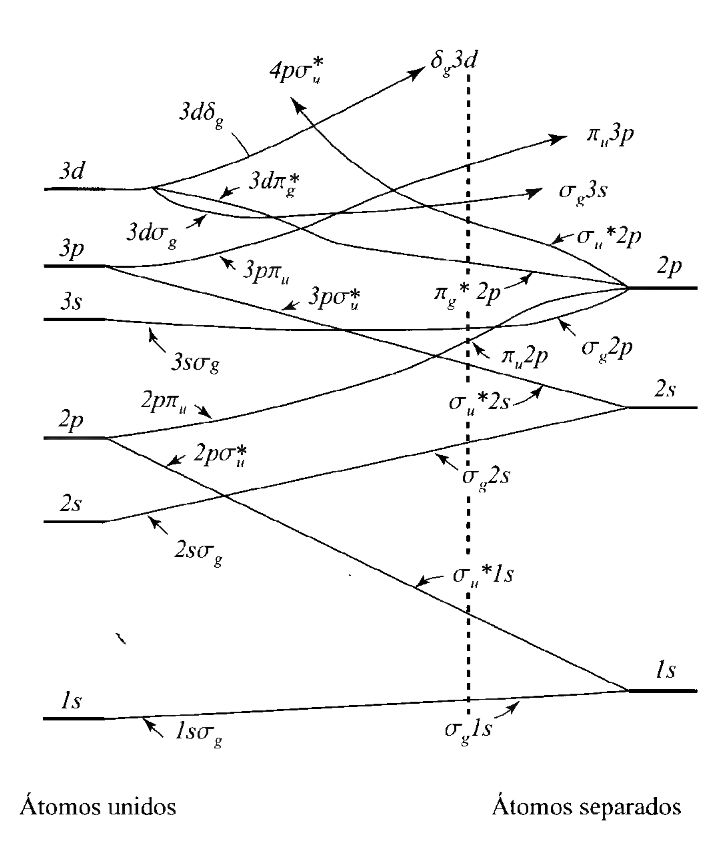


FIGURA 13.16 Diagrama de correlación para OM de diatómicas homonucleares. (Este diagrama no es válido para el H_2^+.) La línea de trazos vertical corresponde al orden en el que se llenan los OM.

vale para las curvas de energía potencial $U(R)$ de diferentes estados electrónicos de una molécula diatómica polielectrónica.] La demostración de la regla de no cruce es un tanto sutil; *véase* para un desarrollo completo C.A. Mead, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2276 (1979).

Al igual que hemos analizado los átomos rellenando los OA, obteniendo así las correspondientes configuraciones atómicas, como la $1s^2 2s^2$, podemos analizar las moléculas diatómicas homonucleares rellenado OM, y obteniendo las configuraciones electrónicas moleculares, como la $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. (Recordemos que una configuración atómica simple lleva asociada una jerarquía de términos, niveles y estados; lo mismo es cierto para una configuración molecular; *véase* Sección 13.8.)

La Figura 13.17 muestra los OM diatómicos homonucleares formados a partir de los OA $1s$, $2s$ y $2p$.

Para el H_2^+, tenemos una configuración del estado fundamental $\sigma_g 1s$, que da un enlace de un electrón. Para estados excitados, el electrón estará en uno de los OM más elevados.

Para el H_2, situamos los dos electrones en el OM $\sigma_g 1s$ con espines opuestos, lo que da la configuración del estado fundamental $(\sigma_g 1s)^2$. Los dos electrones enlazantes dan un enlace simple. La energía de disociación del estado fundamental D_e es 4.75 eV.

Consideremos el He_2. Dos electrones van al OM $\sigma_g 1s$, completándolo. Los otros dos van al OM siguiente más elevado, $\sigma_u^* 1s$. La configuración del estado fundamental es $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. Con dos electrones enlazantes y otros dos antienlazantes, no cabe esperar un enlace neto, de acuerdo con el hecho de que el estado electrónico fundamental del He_2 no muestra un mínimo sustancial en

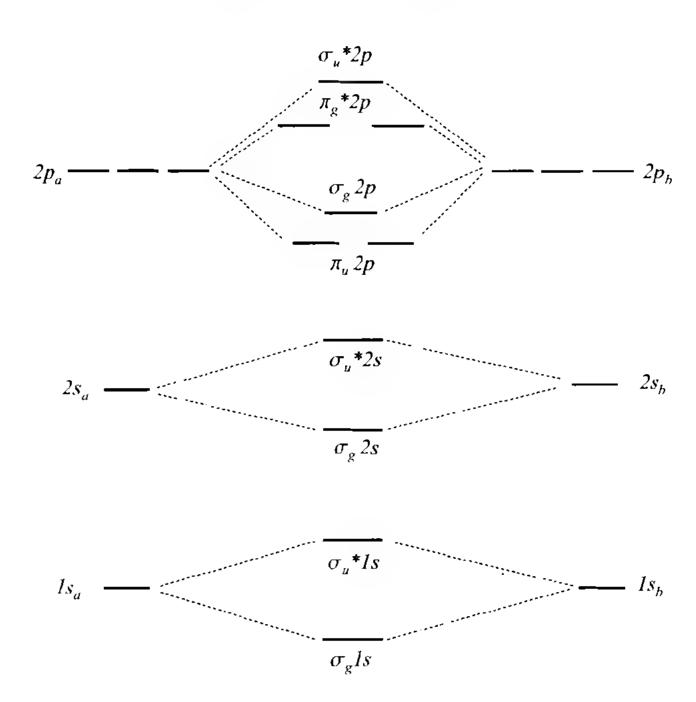


FIGURA 13.17 OM diatómicos homonucleares formados a partir de los OA $1s$, $2s$, y $2p$.

la curva de energía potencial. Sin embargo, si excitamos un electrón desde un OM antienlazante $\sigma_u^* 1s$ a un OM más alto, que es enlazante, la molécula tendrá tres electrones enlazantes y un solo electrón antienlazante. Por tanto, es de esperar que el He_2 tenga estados excitados ligados, con un mínimo significativo en la curva $U(R)$ de cada uno de tales estados. Ciertamente, se han observado en tubos de descarga de gases en torno a dos docenas de tales estados excitados ligados del He_2. Desde luego, tales estados excitados decaen al estado electrónico fundamental, y entonces la molécula se disocia.

La repulsión de los dos átomos de helio $1s^2$ puede ser adscrita, fundamentalmente, a la repulsión de Pauli entre electrones con espines paralelos (Sección 10.3). Cada átomo de helio tiene un par de electrones con espín opuesto, y cada par tiende a impedir al otro par ocupar la misma región del espacio.

La eliminación de un electrón antienlazante del He_2 da el ión He_2^+, con una configuración para el estado fundamental $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)$ y un electrón enlazante neto. Las propiedades del estado fundamental de esta molécula son muy próximas a las del H_2^+; *véase* la Tabla 13.2.

El Li_2 tiene una configuración del estado fundamental $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$ con dos electrones enlazantes netos, dando lugar a una molécula que contiene un enlace simple Li–Li. Experimentalmente, el Li_2 es una especie estable. En el Li_2, el exponente orbital del OA $1s$ es considerablemente mayor que el del H_2^+ o el H_2, debido al incremento de la carga nuclear de 1 a 3. Esto contrae los OA $1s_a$ y $1s_b$ hacia sus correspondientes núcleos. De esta forma, sólo hay un muy ligero solapamiento entre estos OA, y sus correspondientes integrales S_{ab} y H_{ab} son muy pequeñas. Como resultado, las energías de los OM $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ en el Li_2 son casi iguales entre sí, y casi iguales a la del OA $1s$ del Li. (Para valores de R muy pequeños, los OA $1s_a$ y $1s_b$ se solapan apreciablemente, y sus energías, entonces, difieren considerablemente.) La configuración del estado fundamental del Li_2 se escribe, a menudo, como $KK(\sigma_g 2s)^2$, para indicar el cambio despreciable en las energías orbitales de la capa interna con la formación de la molécula, lo cual está de acuerdo con la idea química

TABLA 13.2 Propiedades de moléculas diatómicas homonucleares en sus estados electrónicos fundamentales

Molécula	Término fundamental	Orden de enlace	D_e/eV	R_e/Å	$\tilde{\nu}_e$
H_2^+	$^2\Sigma_g^+$	$\frac{1}{2}$	2.79	1.06	2322
H_2	$^1\Sigma_g^+$	1	4.75	0.741	4403
He_2^+	$^2\Sigma_u^+$	$\frac{1}{2}$	2.5	1.08	1698
He_2	$^1\Sigma_g^+$	0	0.0009	3.0	
Li_2	$^1\Sigma_g^+$	1	1.07	2.67	351.4
Be_2	$^1\Sigma_g^+$	0	0.10	2.45	
B_2	$^3\Sigma_g^-$	1	3.1	1.59	1051
C_2	$^1\Sigma_g^+$	2	6.3	1.24	1855
N_2^+	$^2\Sigma_g^+$	$2\frac{1}{2}$	8.85	1.12	2207
N_2	$^1\Sigma_g^+$	3	9.91	1.10	2358
O_2^+	$^2\Pi_g^+$	$2\frac{1}{2}$	6.78	1.12	1905
O_2	$^3\Sigma_g$	2	5.21	1.21	1580
F_2	$^1\Sigma_g^+$	1	1.66	1.41	892
Ne_2	$^1\Sigma_g^+$	0	0.0036	3.1	14

Datos procedentes de K.P. Huber y G. Herzberg, *Constants of diatomic molecules* (vol. IV *de Molecular spectra and molecular structure*). Van Nostrand Reinhold, 1979; y (para Be_2) V.E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.*, **109**, 463 (1984).

usual de enlace que implica solamente a los electrones de valencia. El exponente orbital de los OA $2s$ en el Li_2 no es mucho mayor que 1, debido a que esos electrones están apantallados de los núcleos por los electrones $1s$.

La configuración del estado fundamental del Be_2 es $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$, sin electrones enlazantes netos.

El B_2 tiene la configuración del estado fundamental $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$ con dos electrones enlazantes netos, indicando un estado fundamental estable, como se ha observado experimentalmente. Los electrones enlazantes son electrones π, lo que supone una variación en la noción de enlace simple que siempre llevan asociados los enlaces σ. Tenemos dos OM degenerados $\pi_u 2p$. Recordemos que cuando tenemos una configuración atómica como la $1s^2 2s^2 2p^2$, obtenemos varios términos, que, debido a las repulsiones interelectrónicas, tienen diferentes energías. Vimos que el término con espín total más alto era generalmente el más bajo (regla de Hund). Con la configuración molecular del B_2 dada anteriormente, tenemos, también, varios términos. Como los OM más bajos (σ) están todos llenos, sus electrones deben estar apareados, y no contribuyen al espín total. Si los dos electrones $\pi_u 2p$ están ambos en el mismo OM (por ejemplo, en el OM $\pi_u 2p_{+1}$), sus espines deben estar apareados (antiparalelos), dando un espín electrónico molecular total cero. Si, en cambio, tenemos un electrón en el OM $\pi_u 2p_{+1}$ y otro en el OM $\pi_u 2p_{-1}$, sus espines pueden ser paralelos, dando un espín neto de 1; por la regla de Hund, este término será el más bajo, y el término fundamental del B_2 tendrá multiplicidad de espín $2S + 1 = 3$.

La investigación del espectro de resonancia de espín electrónico del B_2 atrapado en neón sólido a baja temperatura, muestra que el término fundamental del B_2 es triplete con $S = 1$ [L.B. Knight y col., *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3521 (1987)]. El que el término triplete de la configuración... $(\pi_u 2p)^2$ sea el término fundamental había sido predicho por un cálculo CI de alta precisión [M. Dupuis y B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2902 (1978)].

El C_2 tiene una configuración del estado fundamental $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$ con cuatro

electrones enlazantes netos, indicando un estado fundamental estable con un doble enlace. Como se ha mencionado, los OM $\pi_u 2p$ y $\sigma_g 2p$ tienen la misma energía en muchas moléculas. Se creyó que la configuración del estado fundamental del C_2 era $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3(\sigma_g 2p)$. Esta configuración permitiría que dos de los electrones tuvieran sus espines paralelos, dando un término triplete. Debido a la minimización de la repulsión entre estos dos electrones, se pensó que el término triplete de esta configuración era más bajo que la configuración $(\pi_u 2p)^4$, que solamente puede dar un término singlete. (Recuérdese que la configuración del estado fundamental del Cr es $3d^5 4s$, en lugar de $3d^4 4s^2$.) Sin embargo, el espectro de emisión electrónica observado del C_2 usando un horno de carbono o arco de carbono, muestra que el término singlete $(\pi_u 2p)^4$ es el término fundamental por un pequeño margen (0.09 eV) [E.A. Ballik y D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1128 (1959); *Astrophys. J.*, **137**, 61, 84 (1963)].

La configuración del estado fundamental del N_2 es $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$. Los seis electrones enlazantes indican un triple enlace, de acuerdo con la estructura de Lewis :N≡N:.

La configuración del estado fundamental del O_2 es

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$$

La evidencia espectroscópica indica que en el O_2 (y en el F_2) el OM $\sigma_g 2p$ es más bajo en energía que el OM $\pi_u 2p$. Los cuatro electrones enlazantes netos dan un doble enlace. Los OM $\pi_g^* 2p_{+1}$ y $\pi_g^* 2p_{-1}$ tienen la misma energía, y poniendo un electrón en cada uno con espines paralelos obtenemos un término triplete. Por la regla de Hund, éste es el término fundamental. Esta explicación del paramagnetismo del O_2 fue uno de los primeros triunfos de la teoría de orbitales moleculares.

Para el F_2, la configuración del estado fundamental $\ldots(\pi_g^* 2p)^4$ da un enlace simple.

Para el Ne_2, la configuración $\ldots(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$ no da electrones enlazantes netos, y no hay enlace químico.

Podemos continuar describiendo las moléculas diatómicas homonucleares formadas con los átomos del periodo siguiente. Así, la configuración electrónica más baja del Na_2 es $KKLL(\sigma_g 3s)^2$. Sin embargo, hay algunas diferencias si se comparan con las moléculas del periodo precedente. Para Al_2, el término fundamental es el término triplete de la configuración $\ldots(\sigma_g 3p)(\pi_u 3p)$, que se sitúa nada más que 0.02 eV por debajo del término triplete de la configuración $\ldots(\pi_u 3p)^2$ [C.W. Bauschlicher y col., *J. Chem. Phys.*, **86**, 7007 (1987)]. Para Si_2, el término fundamental es el término triplete de la configuración $\ldots(\sigma_g 3p)^2(\pi_u 3p)^2$, que se sitúa 0.05 eV por debajo del término triplete de la configuración $\ldots(\sigma_g 3p)(\pi_u 3p)^3$ [C.W. Bauschlicher y S.R. Langhoff, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2919 (1987); M.R. Nimlos y col., *J. Chem. Phys.*, **87**, 5116 (1987)]. Estos resultados se establecieron con cálculos CI masivos efectuados con supercomputadores.

La Tabla 13.2 incluye D_e, R_e y $\tilde{\nu}_e \equiv \nu_e/c$ para los estados electrónicos de algunas moléculas diatómicas homonucleares, donde ν_e es la frecuencia vibracional armónica (13.27). La tabla también incluye los *órdenes de enlace*, que es la mitad de la diferencia entre el número de electrones enlazantes y antienlazantes. Conforme aumenta el orden de enlace, D_e y ν_e tienden a aumentar, y R_e disminuye. (La elevada ν_e del H_2 es debida a su pequeña masa reducida, μ.) Los símbolos de los términos de esta tabla se explican en la sección siguiente.

Los OM enlazantes producen un aumento de carga entre los núcleos, mientras que los OM antienlazantes producen una disminución. Por tanto, quitar un electrón de un OM enlazante usualmente hace disminuir D_e, mientras que quitar un electrón de un OM antienlazante hace aumentar D_e. (Nótese que conforme R disminuye en la Figura 13.16, las energías de los OM enlazantes decrecen, mientras que las energías de los OM antienlazantes aumenta.) Por ejemplo, el OM lleno más alto del N_2 es enlazante, y la Tabla 13.2 muestra que al pasar del estado fundamental del N_2 al del N_2^+ la energía de disociación disminuye (y la longitud de enlace aumenta). En contraste, el OM lleno más alto del O_2 es antienlazante y al pasar del O_2 al O_2^+ la energía de disociación aumenta (y R_e disminuye). La designación de enlazante o antienlazante no es relevante

en cuanto a los efectos del electrón sobre la energía total de la molécula. Siempre se requiere energía para ionizar una molécula estable, independientemente de qué electrón se quite. Por tanto, ambos tipos de electrones, enlazantes y antienlazantes, hacen disminuir la energía total molecular en una molécula estable.

Si la interacción entre dos átomos de He en el estado fundamental fuera estrictamente repulsiva (como predice la teoría de OM), los átomos de He gas no se atraerían entre sí, y el gas nunca se licuaría. Desde luego, el He gas se puede licuar. Los cálculos de interacción de configuraciones y la evidencia experimental directa de los experimentos de dispersión muestran que conforme se aproximan dos átomos de He, hay una atracción débil inicial con un mínimo en la energía potencial a 3.0 Å de 0.0009 eV por debajo de la energía de los átomos separados. A distancias menores de 3.0 Å, la fuerza se hace crecientemente repulsiva debido al solapamiento de las densidades de probabilidad electrónica. La atracción inicial (llamada de ***London*** o ***fuerza de dispersión***) resulta de las correlaciones instantáneas entre los movimientos de los electrones en un átomo y el movimiento de los electrones en el otro. Por tanto, se precisa un cálculo que incluya la correlación electrónica para tratar con las atracciones de dispersión.

El término general para cualquier clase de fuerzas intermoleculares es *fuerzas de van der Waals*. Excepto para moléculas altamente polares, la fuerza de dispersión es la mayor contribución a las atracciones intermoleculares. La fuerza de dispersión aumenta conforme lo hace el tamaño molecular, de forma que el punto de ebullición tiende a crecer conforme lo hace el peso molecular.

El suave mínimo producido por las fuerzas de dispersión, que aparece en la curva $U(R)$ a una separación intermolecular relativamente grande, puede ser lo suficientemente profundo como para permitir la existencia de moléculas a bajas temperaturas ligadas por la interacción de dispersión. Estas especies son conocidas como ***moléculas de van der Waals***. Por ejemplo, el argón gas a 100 K tiene una pequeña concentración de moléculas de van der Waals Ar_2, para las que D_e = 0.012 eV y $R_e = 3.76$ Å; el Ar_2 tiene siete niveles ligados de vibración ($v = 0, ..., 6$).

Para el estado electrónico fundamental del He_2 [correspondiente a la configuración electrónica $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$], la energía vibracional del punto cero es muy ligeramente menor que la energía de disociación D_e asociada a la atracción de dispersión, de forma que el nivel $v = 0$, $J = 0$ es el único nivel ligado. A causa del enlace extremadamente débil, el He_2 existe en cantidades significativas sólo a muy bajas temperaturas. El He_2 se detectó con espectrometría de masas en un haz de helio gas enfriado por expansión a 10^{-3}K [F.Luo y col., *J. Chem. Phys.*, **98**, 3564 (1993); **100**, 4023 (1994)]. Una combincación de cálculos teóricos y experimentales demuestra que el He_2 tiene D_e = 0.000945 eV, $D_0 = 0.0000001_0$ eV, y $R_e = 2.97$ Å y da una distancia internuclear promedio en el He_2 de $\langle R \rangle \approx 55$ Å [F.Luo y col., *J. Chem. Phys.*, **98**, 9687 (1993); **99**, 10084 (1993); J.B. Anderson y col., *J. Chem. Phys.*, **99**, 345 (1993)]. $\langle R \rangle$ es enorme, debido a que el nivel $v = 0$ está situado muy próximo al límite de disociación. La medida de $\langle R \rangle$ para el He_2 es 62±10 Å, obtenida haciendo pasar un haz de helio conteniendo una pequeña fracción de He_2 a través de un tamiz de silicio con diámetros de hueco de 10^{-7} m y observando la proporción de transmisión de He_2 con respecto al He [F. Luo, F. Giese y W.R. Gentry, *J. Chem. Phys.*, **104**, 1151 (1996)].

Ejemplos de moléculas diatómicas de van der Waals y sus valores de R_e y D_e son: Ne_2, 3.1 Å, 0.0036 eV; HeNe, 3.2 Å, 0.0012 eV; Ca_2, 4.28 Å, 0.13 eV; Mg_2, 3.89 Å, 0.053 eV. Entre las moléculas poliatómicas de van der Waals observadas están: $(O_2)_2$, H_2-N_2, Ar-HCl, y $(Cl_2)_2$. Para el enlace de van der Waals , R_e es significativamente mayor y D_e muy sustancialmente menor que los correspondientes valores para las moléculas con enlace químico. La longitud de enlace de 2.45 Å del Be_2 es mucho más corta que el valor típico para las moléculas de van der Waals, y la naturaleza de su enlace no se comprende totalmente; *véase* L. Füsti-Molnár y P.G. Szalay, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 400 (1996); J.Stärck y W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 421 (1996). Para más información sobre moléculas de van der Waals, *véase*, *Chem. Rev.*, **88**, 813-988 (1988); **94**, 1721-2160 (1994).

13.8 TÉRMINOS ELECTRÓNICOS DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS

Consideremos ahora los términos que derivan de una configuración electrónica dada de una molécula diatómica.

En el caso de los átomos, cada serie de orbitales atómicos degenerados constituye una subcapa atómica. Por ejemplo, los OA $2p_{+1}$, $2p_0$ y $2p_{-1}$ constituyen la subcapa $2p$. Una configuración electrónica atómica se define dando el número de electrones de cada subcapa; por ejemplo, $1s^2 2s^2 2p^4$. Para las moléculas, cada serie de orbitales moleculares degenerados constituye una capa molecular. Por ejemplo, los OM $\pi_u 2p_{+1}$ y $\pi_u 2p_{-1}$ constituyen la capa $\pi_u 2p$. Cada capa σ consta de un OM, mientras que cada capa π, δ, ϕ, ... consta de dos OM; las capas σ se llenan con dos electrones, mientras que las capas no σ soportan hasta cuatro electrones. Definimos una ***configuración*** electrónica molecular dando el número de electrones en cada capa; por ejemplo, $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3$.

Para el H_2^+, el operador $\hat{L}_z$ conmuta con $\hat{H}$. Para moléculas diatómicas polielectrónicas, se deduce que el operador para la componente axial del momento angular orbital electrónico total conmuta con $\hat{H}$. La componente del momento angular orbital electrónico según el eje molecular, tiene los valores posibles $M_L\hbar$, donde $M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \pm \ldots$ Para calcular M_L simplemente sumamos algebraicamente las m de los electrones individuales. Análogo al símbolo λ para una molécula monoelectrónica, Λ se define como

$$\Lambda = |M_L| \tag{13.85}$$

(Algunos definen Λ como igual a M_L.) El siguiente código especifica los valores de Λ:

Λ	0	1	2	3	4
letra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Para $\Lambda \neq 0$, hay dos posibles valores de M_L: $+\Lambda$ y $-\Lambda$. Como en el H_2^+, la energía electrónica depende de M_L^2, de forma que hay una degeneración doble asociada con los dos valores de M_L. Nótese que las letras minúsculas denotan electrones individuales, mientras que las letras mayúsculas denotan la molécula como un todo.

Al igual que en los átomos, los espines de los electrones individuales se suman vectorialmente para dar el espín electrónico total $\mathbf{S}$, cuya magnitud tiene los valores posibles $[S(S+1)]^{1/2}\hbar$, con $S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$ La componente de $\mathbf{S}$ según un eje dado, tiene los posibles valores $M_S\hbar$, donde $M_S = S, S-1, \ldots, -S$. Como en los átomos, la cantidad $2S+1$ se denomina ***multiplicidad de espín***, y se escribe como superíndice izquierdo del símbolo para Λ. Los estados electrónicos diatómicos que derivan de la misma configuración electrónica y que tienen el mismo valor de Λ y el mismo valor de S, se dice que pertenecen al mismo ***término*** electrónico. Consideremos ahora cómo se deducen los términos que pertenecen a una configuración electrónica dada. (Suponemos un acoplamiento de Russell-Saunders, que vale para moléculas compuestas de átomos de número atómico no demasiado elevado.)

Una capa llena de una molécula diatómica consta de uno o dos orbitales moleculares llenos. El principio de Pauli requiere que, para dos electrones en el mismo orbital molecular, uno tenga $m_S = +\frac{1}{2}$, y otro $m_S = -\frac{1}{2}$. Por tanto, el número cuántico M_S, que es la suma algebraica de los valores m_s individuales, debe ser cero para una configuración molecular de capa cerrada. Así pues, debemos tener $S = 0$ para una configuración que contenga solamente capas moleculares llenas. Una capa σ llena tiene dos electrones con $m = 0$, de forma que M_L es cero. Una capa π tiene dos electrones con $m = +1$ y dos con $m = -1$, de forma que M_L (que es la suma algebraica de las m) es cero. La misma situación vale para las capas δ, ϕ,... llenas. Así, una configuración molecular de capa cerrada tiene Λ y S iguales a cero, y solamente da lugar a un término $^1\Sigma$. Un ejemplo es la configuración electrónica fundamental del H_2. (Recuérdese que una configuración atómica

de una subcapa llena solamente da lugar a un término ^1S.) Al deducir los términos moleculares, solamente es necesario considerar los electrones no incluidos en las capas llenas.

Un electrón simple σ tiene $s = \frac{1}{2}$, de forma que S debe ser $\frac{1}{2}$, y obtenemos un término $^2\Sigma$. Un ejemplo es la configuración electrónica fundamental del H_2^+. Un electrón simple π da un término $^2\Pi$. Y así sucesivamente.

Consideremos ahora más de dos electrones. Los electrones que están en diferentes capas moleculares se llaman *no equivalentes*. Para tales electrones, no nos preocupa el que tengan los mismos números cuánticos, y los términos se deducen fácilmente. Consideremos dos electrones σ no equivalentes, una configuración $\sigma\sigma$. Puesto que ambas m son cero, tenemos $M_L = 0$. Cada s es $\frac{1}{2}$, de forma que S puede ser 1 ó 0. Tenemos así los términos $^1\Sigma$ y $^3\Sigma$. De forma similar, una configuración $\sigma\pi$ da los términos $^1\Pi$ y $^3\Pi$.

Para una configuración $\pi\delta$, tenemos términos singlete y triplete. Los electrones π pueden tener $m = \pm\ 1$, y los electrones δ pueden tener $m = \pm\ 2$. Los posibles valores de M_L son, pues, +3, −3, +1 y −1. Esto da $\Lambda = 3$ ó 1, y tenemos los términos $^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$. (En los átomos, sumamos los vectores $\mathbf{L}_i$ para obtener la $\mathbf{L}$ total; por tanto, una configuración atómica *pd* da términos P, D, y F. En las moléculas, sin embargo, sumamos las *componentes z* de los momentos angulares orbitales; esto es, realizamos una suma algebraica en vez de una suma vectorial, de forma que una configuración molecular $\pi\delta$ da términos Π y Φ, y no da términos Δ.)

Para una configuración $\pi\pi$ de dos electrones no equivalentes, cada electrón tiene $m = \pm 1$, y tenemos los valores de M_L, 2, −2, 0, 0. Los valores de Λ son 2, 0, y 0; los términos son $^1\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Sigma$, y $^3\Sigma$. Los valores +2 y −2 corresponden a los dos estados degenerados del mismo término Δ. Sin embargo, los términos Σ no son degenerados (aparte de la denegeración de espín), y los dos valores de M_L que son cero indican dos términos Σ diferentes (que llegan a ser cuatro términos Σ cuando consideramos el espín).

Consideremos las formas de las funciones de onda para los términos. Designamos las dos subcapas π como π y π', y usamos un subíndice para indicar el valor de m. Para los términos Δ, ambos electrones tienen $m = +1$ ó $m = -1$. Para $M_L = +2$, podríamos escribir como factor espacial de la función de onda $\pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2)$ ó $\pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1)$. Sin embargo, esas funciones no son ni simétricas ni antisimétricas con respecto al intercambio de los electrones indistinguibles, y no son aceptables. En su lugar, debemos tomar las combinaciones lineales (no nos complicamos con las constantes de normalización)

$$^1\Delta: \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \tag{13.86}$$

$$^3\Delta: \quad \pi_{+1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{+1}(1) \tag{13.87}$$

De forma similar, teniendo ambos electrones $m = -1$, tenemos los factores espaciales

$$^1\Delta: \quad \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \tag{13.88}$$

$$^3\Delta: \quad \pi_{-1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{-1}(1) \tag{13.89}$$

Las funciones (13.86) y (13.88) son simétricas con respecto al intercambio. Les corresponde, por tanto, el factor de espín de dos electrones antisimétrico (11.60), que tiene $S = 0$. Así, (13.86) y (13.88) son los factores espaciales en las funciones de onda de los dos estados del término $^1\Delta$ doblemente degenerado. Las funciones antisimétricas (13.87) y (13.89) deben ir con las funciones de spín de dos electrones simétricas (11.57), (11.58) y (11.59), dando los seis estados del término $^3\Delta$. Estos estados tienen todos la misma energía (si despreciamos la interacción espín-órbita).

Consideremos ahora las funciones de los términos Σ. Tienen un electrón con $m = +1$ y un electrón con $m = -1$. Partimos de las cuatro funciones

$$\pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2), \qquad \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1), \qquad \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2), \qquad \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)$$

Combinándolas, obtenemos funciones simétricas y antisimétricas, y escribimos

$$
\begin{aligned}
{}^1\Sigma^+ &: \ \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
{}^1\Sigma^- &: \ \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) + \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
{}^3\Sigma^+ &: \ \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) + \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) - \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1) \\
{}^3\Sigma^- &: \ \pi_{+1}(1)\pi'_{-1}(2) - \pi_{+1}(2)\pi'_{-1}(1) - \pi_{-1}(1)\pi'_{+1}(2) + \pi_{-1}(2)\pi'_{+1}(1)
\end{aligned}
\qquad (13.90)
$$

Las dos primeras funciones de (13.90) son simétricas. Por tanto, acompañan a la función de espín singlete antisimétrica (11.60). Claramente, estas dos funciones espaciales tienen diferentes energías. Las dos últimas funciones de (13.90) son antisimétricas y, por tanto, son los factores espaciales de las funciones de onda de los dos términos $^3\Sigma$. Estas cuatro funciones tienen valor propio +1 ó −1 con respecto a la reflexión de las coordenadas electrónicas en el plano de simetría xz, σ_v, que contiene al eje molecular (z) (Problema 13.31); los superíndices + y − se refieren a este valor propio.

El examen de los términos Δ (13.86) a (13.89) muestra que no son funciones propias del operador de simetría $\hat{O}_{\sigma_v}$. Puesto que una doble degeneración (además de la degeneración de espín) está asociada a estos términos, no es necesario que las funciones de onda sean funciones propias de este operador. Sin embargo, como $\hat{O}_{\sigma_v}$ conmuta con el Hamiltoniano, podemos *elegir* las funciones propias de modo que sean funciones propias de $\hat{O}_{\sigma_v}$. Así, podemos combinar las funciones (11.86) y (11.88), que pertenecen a un nivel de energía degenerado, del siguiente modo:

$$(13.86) + (13.88) \qquad \text{y} \qquad (13.86) - (13.88)$$

Estas dos combinaciones lineales son funciones propias de $\hat{O}_{\sigma_v}$, con valores propios +1 y −1, y podríamos referirnos a ellas como estados $^1\Delta^+$ y $^1\Delta^-$. Puesto que tienen la misma energía, no es necesario usar los superíndices + y −. Así, las designaciones + y − se usan sólo para los términos Σ. Sin embargo, cuando se considera la interacción entre los momentos angulares rotacionales moleculares y los momentos angulares orbitales de los electrones, hay un ligero desdoblamiento (llamado *desdoblamiento tipo* Λ) de los dos estados de un término $^1\Delta$. Esto hace que las funciones correctas de orden cero para esa perturbación sean las combinaciones lineales que son funciones propias de $\hat{O}_{\sigma_v}$, de forma que, en este caso, es preciso distinguir entre los estados Δ^+ y Δ^-. Nótese que las combinaciones lineales (13.86) ± (13,88), que son funciones propias de $\hat{O}_{\sigma_v}$, no son funciones propias de $\hat{L}_z$, ya que son superposiciones de las funciones propias de $\hat{L}_z$ con valores propios +2 y −2.

Podemos distinguir términos + y − para las configuraciones de un electrón. La función de onda de un electrón simple σ no tiene factor phi, y, por tanto, debe corresponder a un término Σ^+. Para un electrón π, los OM que son funciones propias de $\hat{L}_z$ son las funciones π_{+1} y π_{-1} (cuyas densidades de probabilidad son simétricas en torno al eje z; Figura 13.14). Las funciones π_{+1} y π_{-1} no son funciones propias de $\hat{O}_{\sigma_v}$, pero sí lo son las combinaciones lineales $\pi_{+1} + \pi_{-1} = \pi_x$, y $\pi_{+1} - \pi_{-1} = \pi_y$. Los OM π_x y π_y (cuyas densidades de probabilidad no son simétricas con respecto al eje z; Figura 13.15) son funciones correctas de orden cero si se tiene en cuenta la perturbación de las funciones de onda electrónicas debida a la rotación molecular. Los OM π_x y π_y tienen como valores propios +1 y −1, respectivamente, para la reflexión en el plano xz, y valores propios −1 y +1, respectivamente para la reflexión en el plano yz. (Los operadores $\hat{L}_z$ y $\hat{O}_{\sigma_v}$ no conmutan; Problema 13.32. Por tanto, todas las funciones propias de $\hat{H}$ no pueden ser funciones propias de ambos operadores también. Sin embargo, ya que cada uno de estos operadores conmuta con el Hamiltoniano electrónico, y puesto que no hay elementos de elección en la función de onda de un nivel no degenerado, todos los OM σ deben ser funciones propias de ambos operadores, $\hat{L}_z$ y $\hat{O}_{\sigma_v}$.)

TABLA 13.3 Términos electrónicos de moléculas diatómicas

Configuración	Términos
$\sigma\sigma$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$
$\sigma\pi; \sigma\pi^3$	$^1\Pi$, $^3\Pi$
$\pi\pi; \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma$, $^3\Sigma$, $^1\Delta$, $^3\Delta$
$\pi\delta; \pi^3\delta; \pi\delta^3$	$^1\Pi$, $^3\Pi$, $^1\Phi$, $^3\Phi$
σ	$^2\Sigma^+$
$\sigma^2; \pi^4; \delta^4$	$^1\Sigma^+$
$\pi; \pi^3$	$^2\Pi$
π^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$
$\delta; \delta^3$	$^2\Delta$
δ^2	$^1\Sigma^+$, $^3\Sigma^-$, $^1\Gamma$

Los electrones de la misma capa molecular se denominan *equivalentes*. Para electrones equivalentes hay menos términos que para la configuración correspondiente de electrones no equivalentes, debido al principio de Pauli. Así, para una configuración π^2 de dos electrones π equivalentes, desaparecen cuatro de las ocho funciones (13.86) a (13.90); las funciones restantes dan un término $^1\Delta$, un término $^1\Sigma^+$, y un término $^3\Sigma^-$. Alternativamente, podemos confeccionar una tabla similar a la Tabla 11.1 y usarla para derivar los términos para electrones equivalentes.

La Tabla 13.3 relaciona los términos que provienen de varias configuraciones electrónicas. Una capa llena siempre da un término simple $^1\Sigma^+$. Una configuración π^3 da el mismo resultado que una configuración π.

Para moléculas diatómicas homonucleares, se añade un subíndice derecho g o u al símbolo del término para mostrar la paridad de los estados elctrónicos que pertenecen al término. Los términos que derivan de una configuración electrónica que tiene un número impar de electrones en orbitales moleculares de paridad impar son impares (u); todos los otros términos son pares (g). Es la misma regla que para los átomos.

Los símbolos de los términos dados en la Tabla 13.2 se deducen, realmente, de las configuraciones OM. Por ejemplo, el O_2 tiene una configuración π^2, que da los tres términos $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_g$, y $^1\Delta_g$. La regla de Hund nos dice que el término $^3\Sigma_g^-$ es el término más bajo, tal como aparece en la lista. Los niveles $v = 0$ de los términos $^1\Delta_g$ y $^1\Sigma_g^+$ del O_2 están situados a 0.98 eV y 1.6 eV, respectivamente, por encima del nivel $v = 0$ del término fundamental $^3\Sigma_g^-$. El O_2 singlete es un intermedio de reacción en muchas reacciones orgánicas, bioquímicas e inorgánicas. [*véase* H.H. Waserman y R.W. Murray, eds. *Single Oxygen*, Academic Press, 1979; B.Ranby y J.F. Rabeck, eds., *Singlet Oxygen*, Wiley, 1978.]

La mayor parte de las moléculas diatómicas estables tienen un término fundamental $^1\Sigma^+$ ($^1\Sigma_g^+$ para las diatómicas homonucleares). Como excepciones, se incluyen: B_2, Al_2, Si_2, O_2, y NO, que tiene un término fundamental $^2\Pi$.

Los espectroscopistas utilizan como prefijo del término fundamental de una molécula el símbolo X. Los términos excitados de la misma multiplicidad de espín que el término fundamental se designan por A, B, C,..., mientras que los términos excitados de diferente multiplicidad de espín que el término fundamental se designan por a, b, c,... Son excepciones el C_2 y el N_2, cuyos términos fundamentales son $^1\Sigma_g^+$, pero las letras A, B, C,... se usan para los términos triplete excitados.

Al igual que en los átomos, la interacción espín-órbita puede desdoblar un término molecular en niveles

de energía muy próximos, dando una estructura multiplete a los términos. La proyección del espín electrónico total **S** sobre el eje molecular es $M_S\hbar$. En moléculas, el número cuántico M_S se llama Σ (no se debe confundir con el símbolo que significa $\Lambda = 0$):

$$\Sigma = S,\ S - 1, ...,\ -S$$

Las componentes axiales de los momentos angulares electrónico orbital y de espín sumadas, dan la componente axial total del momento angular electrónico $(\Lambda + \Sigma)\hbar$. (Recuérdese que Λ es el valor absoluto de M_L. Consideramos que Σ es positiva cuando tiene la misma dirección que Λ, y negativa cuando tiene direción opuesta a Λ.) Los posibles valores de $\Lambda + \Sigma$ son

$$\Lambda + S,\ \Lambda + S - 1, ...,\ \Lambda - S$$

El valor de $\Lambda + \Sigma$ se escribe como subídice derecho del símbolo del término para distinguir los niveles de energía del término. Así, un término $^3\Delta$ tiene $\Lambda = 2$ y $S = 1$, y da lugar a los niveles $^3\Delta_3$, $^3\Delta_2$ y $^3\Delta_1$. En cierto sentido, $\Lambda + \Sigma$ es el análogo en moléculas al número cuántico J en átomos. Sin embargo, $\Lambda + \Sigma$ es el número cuántico de la *componente z* del momento angular electrónico total, y, por tanto, puede tomar valores negativos. Así, un término $^4\Pi$ tiene cuatro niveles: $^4\Pi_{5/2}$, $^4\Pi_{3/2}$, $^4\Pi_{1/2}$, y $^4\Pi_{-1/2}$. El valor absoluto de $\Lambda + \Sigma$ se denomina Ω:

$$\Omega \equiv |\Lambda + \Sigma| \tag{13.91}$$

Es el valor de $\Lambda + \Sigma$, y no el de Ω, el que se escribe como subíndice del símbolo del término.

Puede demostrarse que la energía de interacción espín-órbita en moléculas diatómicas está bien aproximada por $A\Lambda\Sigma$, donde A depende de Λ y de la distancia internuclear R, pero no de Σ. El espaciado entre niveles del multiplete es, pues, constante. Cuando A es positiva, el nivel con el valor más bajo de $\Lambda + \Sigma$ es el ligado más bajo, y el multiplete es *regular*. Cuando A es negativo, el multiplete está *invertido*. Nótese que para $\Lambda \neq 0$, la multiplicidad de spín, $2S + 1$, es siempre igual al número de componentes del multiplete. Esto no siempre es cierto para átomos.

Cada nivel de energía de un multiplete con $\Lambda \neq 0$ está doblemente degenerado, correspondiendo a los dos valores para M_L. Así, un término $^3\Delta$ tiene seis funciones de onda diferentes [Ecuaciones (13.87), (13.89) y (11.57) a (11.59)] y, por tanto, seis estados electrónicos moleculares diferentes. La doble degeneración de los niveles se elimina por el desdoblamiento tipo Λ anteriormente mencionado.

Para términos Σ $(\Lambda = 0)$, la interacción espín-órbita es muy pequeña (cero en primera aproximación), y los números cuánticos Σ y Ω no están definidos.

Un término $^1\Sigma$ siempre corresponde a un nivel de energía simple no degenerado.

13.9 LA MOLÉCULA DE HIDRÓGENO

La molécula de hidrógeno es la molécula más simple que contiene un enlace de un par de electrones. El Hamiltoniano puramente electrónico (13.5) para el H_2 es

$$\hat{H} = -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \tag{13.92}$$

donde 1 y 2 son los electrones, y a y b son los núcleos (Figura 13.18). Al igual que en el átomo de helio, el término de repulsión interelectrónica $1/r_{12}$ impide que la ecuación de Schrödinger sea separable. Usaremos, por tanto, métodos aproximados.

Comenzaremos con la aproximación de orbitales moleculares. La configuración electrónica del estado fundamental del H_2 es $(\sigma_g 1s)^2$, y podemos escribir una función de onda aproximada como determinante de Slater,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$
$$= f(1)f(2)2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \tag{13.93}$$

que es similar a (10.26) para el átomo de helio. Para ganar tiempo, escribimos f en lugar de $\sigma_g 1s$. Como vimos en la Sección 10.4, la omisión del factor de espín no afecta a la integral variacional para un problema de dos electrones. Por tanto, escogemos f de forma que minimice

$$\frac{\iint f^*(1) f^*(2) \hat{H} f(1) f(2) dv_1 dv_2}{\iint |f(1)|^2 |f(2)|^2 dv_1 dv_2}$$

donde la integración se extiende a las coordenadas espaciales de los dos electrones. Idealmente, f se obtiene mediante un cálculo SCF. Por simplicidad, podemos usar un OM tipo H_2^+. (El Hamiltoniano del H_2 llega a ser la suma de dos Hamiltonianos H_2^+ si omitimos el término $1/r_{12}$.) Vimos en la Sección 13.5, que la función [Ecuación (13.57)]

$$\frac{k^{3/2}}{(2\pi)^{1/2}(1+S_{ab})^{1/2}}(e^{-kr_a} + e^{-kr_b})$$

da una buena aproximación a la función de onda del estado fundamental del H_2^+. Por tanto, elegimos como una función variacional ϕ para el H_2, el producto de dos de tales funciones CLOA, una para cada electrón:

$$\phi = \frac{\zeta^3}{(2\pi)(1+S_{ab})}(e^{-\zeta r_{a1}} + e^{-\zeta r_{b1}})(e^{-\zeta r_{a2}} + e^{-\zeta r_{b2}}) \tag{13.94}$$

$$\phi = \frac{1}{2(1+S_{ab})}[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \tag{13.95}$$

donde la carga nuclear efectiva, ζ, diferirá de la k del H_2^+. Ya que

$$\hat{H} = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 + 1/r_{12}$$

donde $\hat{H}_1^0$ y $\hat{H}_2^0$ son Hamiltonianos para cada electrón del H_2^+, tenemos

$$\iint \phi^* \hat{H} \phi \, dv_1 dv_2 = 2W_1 + \iint \frac{\phi^2}{r_{12}} dv_1 dv_2$$

donde W_1 viene dado por (13.63), con k reemplazada por ζ. La evaluación de la integral para $1/r_{12}$ es complicada, y la omitimos [*véase* Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Volumen 1, página 65 y Apéndice 6]. Coulson llevo a cabo el cálculo variacional en 1937, usando (13.94). [Para

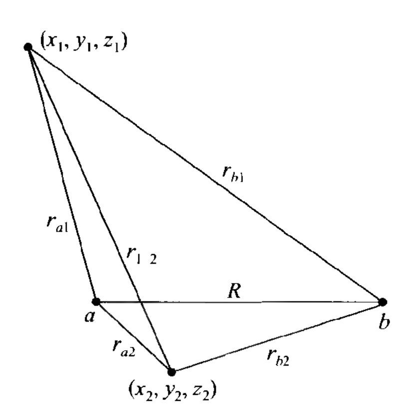


FIGURA 13.18 Distancias interpartículas en el H_2.

referencias de la literatura sobre los cálculos del H_2 mencionados en esta y posteriores secciones, *véase* la bibliografía en A.D. McLean, A.Weiss y M. Yoshimine, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 211 (1960).] Coulson encontró $R_e = 0.732$ Å, que está próximo al verdadero valor (0.741 Å); el mínimo en la curva $U(R)$ calculada dio $D_e = 3.49$ eV, que hay que comparar con el verdadero valor de 4.75 eV (Tabla 13.2). (Desde luego, el porcentaje de error en la energía electrónica total es mucho menor que el porcentaje de error en D_e, pero D_e es la cantidad de interés químico.) El valor de ζ a 0.732 Å es 1.197, que es menor que k para el H_2^+. Atribuimos esto al apantallamiento de los núcleos de cada electrón por el otro electrón.

¿Cómo podemos mejorar los simples resultados OM anteriores? Podemos buscar las mejores funciones OM posibles f en (13.93) para obtener la función de onda Hartree-Fock para el H_2. Esto lo hicieron Kolos y Roothaan [W. Kolos y C.C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960)]. Desarrollaron f en coordenadas elípticas [Ecuación (13.34)]. Ya que $m = 0$ para el estado fundamental, el factor $e^{im\phi}$ en el OM SCF es igual a 1, y f es función solamente de ξ y η. El desarrollo utilizado es

$$f = e^{-\alpha\xi} \sum_{p,q} a_{pq} \xi^p \eta^q$$

donde p y q son enteros, y α y a_{pq} son parámetros variacionales. Los resultados de Hartree-Fock son $R_e = 0.773$ Å, y $D_e - 3.64$ eV, que no suponen una gran mejora con respecto al valor 3.49 eV dado por el simple orbital molecular CLOA. La energía de correlación para el H_2 es, por tanto -1.11 eV, muy cercano al valor de -1.14 eV para el átomo de helio de dos electrones (Sección 11.3). Para obtener una energía de enlace verdaderamente precisa, debemos ir más allá de la aproximación SCF de escribir la función de onda en la forma $f(1)f(2)$. Podemos usar los mismos métodos que empleamos para los átomos: interacción de configuraciones e introducción de r_{12} en la función de prueba.

Primeramente, consideremos la interacción de configuraciones (CI). Para llegar a la función de onda exacta del estado fundamental, incluímos contribuciones de funciones SCF (u otras) para todos los estados excitados con la misma simetría que el estado fundamental. En una primera aproximación, sólo incluimos contribuciones de los estados excitados más bajos. La primera configuración excitada del H_2 es $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$, que da los términos ${}^1\Sigma_u^+$ y ${}^3\Sigma_u^+$. (Tenemos un electrón g y uno u, de forma que los términos son de paridad impar.) La configuración del estado fundamental $(\sigma_g 1s)^2$ es un estado ${}^1\Sigma_g^+$. Por tanto, no tenemos ninguna contribución de los estados $(\sigma_g 1s)(\sigma_u^* 1s)$, ya que tienen diferente paridad a la del estado fundamental. Consideremos ahora la configuración $(\sigma_u^* 1s)^2$. Ésta es una configuración de capa cerrada que tiene un estado simple ${}^1\Sigma_g^+$. Éste tiene la simetría correcta para contribuir a la función de onda del estado fundamental. Como simple función de prueba CI, podemos tomar una combinación lineal de las funciones de onda OM para las configuraciones $(\sigma_g 1s)^2$ y $(\sigma_u^* 1s)^2$. Para simplificar, usaremos los OM CLOA como una aproximación a los OM. Así, tomamos

$$\phi = \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) + c\sigma_u^* 1s(1)\sigma_u^* 1s(2) \qquad (13.96)$$

donde $\sigma_g 1s$ y $\sigma_u^* 1s$ vienen dadas por (13.57) y (13.58) con un exponente orbital variable, y c es un parámetro variacional. Este cálculo lo llevó a cabo Weinbaum en 1933. El resultado es una longitud de enlace de 0.757 Å, y una energía de disociación de 4.03 eV, una considerable mejora sobre el resultado de Hartree-Fock ($D_e = 3.64$ eV). El exponente orbital tiene el valor óptimo de 1.19. Podemos mejorar este resultado usando una forma mejor de los OM de cada configuración e incluyendo más funciones de configuración. Hagstrom hizo un cálculo CI en que los OM se representaron por desarrollos en coordenadas elípticas; con 33 funciones de configuración, encontró D_e=4.71 eV, muy próximo al verdadero valor de 4.75 eV. [S. Hagstrom y H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624 (1963).]

Consideremos ahora el uso de r_{12} en las funciones de prueba del H_2. El primer cálculo realmente preciso de la molécula de hidrógeno en el estado fundamental fue realizado por James y Coolidge en 1933. Emplearon la función de prueba

$$\exp[-\delta(\xi_1 + \xi_2)] \sum c_{mnjkp}[\xi_1^m \xi_2^n \eta_1^j \eta_2^k + \xi_1^n \xi_2^m \eta_1^k \eta_2^j] r_{12}^p$$

donde la suma es extiende sobre los valores enteros de m, n, j, k y p. Los parámetros variacionales son δ y c_{mnjkp}. La función de James y Coolidge es simétrica con respecto al intercambio de los electrones 1 y 2 (como debe ser, ya que tenemos una función de espín del estado fundamental antisimétrica). Con 13 términos en la suma, James y Coolidge encontraron un valor $D_e = 4.72$ eV, con un error de solamente 0.03 eV. Su trabajo fue ampliado por Kolos, Wolniewicz y colaboradores, que emplearon hasta 279 términos en la suma. Ya que es D_0 la que se determina a partir del espectro electrónico observado, usaron el método de Cooley-Numerov (Sección 13.2) para calcular los niveles de energía vibracional a partir de su curva teórica $U(R)$, y, entonces, calcularon D_0. Incluyendo correcciones relativistas y correcciones a la aproximación de Born-Oppenheimer, encontraron $D_0/hc = 36118.1$ cm^{-1}, que concordaba con el valor determinado espectroscópicamente de 36118.1 ± 0.1 cm^{-1} [W. Kolos y col., *J. Chem. Phys.*, **84**, 3278 (1986); L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **99**, 1851 (1993)]. Su funcíon de onda es esencialmente indistinguible de la verdadera función de onda, pero su gran complejidad no permite interpretaciones físicas simples.

13.10 TRATAMIENTO DEL ENLACE VALENCIA DEL H_2

El primer tratamiento mecanocuántico de la molécula de hidrógeno fue el de Heitler y London en 1927. Sus ideas se han desarrollado para dar una teoría general del enlace químico, conocida como teoría del ***enlace valencia*** (EV). El método del enlace valencia se aproxima más a la idea que tienen los químicos de moléculas constituidas por átomos que se mantienen unidos por enlaces localizados, que el método de los orbitales moleculares. El método EV considera las moléculas como compuestas por cores atómicos (núcleos más electrones de capas internas) y electrones de valencia enlazantes. Para el H_2, ambos electrones son electrones de valencia.

El primer paso en el tratamiento de Heitler y London del estado fundamental del H_2 es suponer que la molécula está formada por dos átomos de hidrógeno en sus estados fundamentales. La función de onda para dos de tales átomos no interactuantes es

$$f_1 = 1s_a(1)1s_b(2)$$

donde a y b denotan los núcleos, y 1 y 2 los electrones. Desde luego, la función

$$f_2 = 1s_a(2)1s_b(1)$$

es también una función de onda válida. Esto sugiere entonces la función de prueba variacional

$$c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1) \tag{13.97}$$

Esta función de variación lineal da lugar a la ecuación secular $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$ [Ecuación (8.58)], donde $H_{11} = \langle f_1|\hat{H}|f_1\rangle$, $S_{11} = \langle f_1|f_1\rangle, \ldots$ Podemos, también, considerar el problema usando la teoría de perturbaciones (como hicieron Heitler y London). Una molécula de hidrógeno en el estado fundamental se disocia en dos átomos de hidrógeno neutros en el estado fundamental. Por tanto, tomamos como problema sin perturbar dos átomos de hidrógeno en el estado fundamental a separación infinita. Una posible función de onda (sin perturbar) de orden cero es $1s_a(1)1s_b(2)$. Sin embargo, el electrón 2 podría también estar ligado al núcleo a, dando la función de onda sin perturbar $1s_a(2)1s_b(1)$. Estas dos funciones de onda sin perturbar pertenecen a un nivel de

energía doblemente degenerado (degeneración de intercambio). Bajo la perturbación de formación de la molécula, el nivel doblemente degenerado se desdobla en dos niveles, y las funciones de onda *correctas* de orden cero son combinaciones lineales de las dos funciones de onda sin perturbar:

$$c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1)$$

Esto da lugar a un determinante secular 2 × 2, que es el mismo que (8.57), excepto que W está reemplazado por $E^{(0)} + E^{(1)}$; *véase* el Problema 9.14.

Vamos a resolver la ecuación secular. El Hamiltoniano es hermítico, todas las funciones son reales, y f_1 y f_2 están normalizadas; por tanto,

$$H_{12} = H_{21}, \qquad S_{12} = S_{21}, \qquad S_{11} = S_{22} = 1$$

Consideremos H_{11} y H_{22}:

$$H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2)|\hat{H}|1s_a(1)1s_b(2)\rangle$$
$$H_{22} = \langle 1s_a(2)1s_b(1)|\hat{H}|1s_a(2)1s_b(1)\rangle$$

El intercambio de la designación de las coordenadas 1 y 2 en H_{22} convierte H_{22} en H_{11}, ya que esta redenominación deja inalterado $\hat{H}$. Por tanto, $H_{11} = H_{22}$. La ecuación secular $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$ se convierte en

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} - WS_{12} \\ H_{12} - WS_{12} & H_{11} - W \end{vmatrix} = 0 \qquad (13.98)$$

Esta ecuación tiene la misma forma que la Ecuación (13.49), y, por analogía con las Ecuaciones (13.51), (13.57) y (13.58), las energías y funciones de onda aproximadas son

$$W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \qquad W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \qquad (13.99)$$

$$\phi_1 = \frac{f_1 + f_2}{\sqrt{2}(1 + S_{12})^{1/2}}, \qquad \phi_2 = \frac{f_1 - f_2}{\sqrt{2}(1 - S_{12})^{1/2}} \qquad (13.100)$$

Para S_{12}, tenemos

$$S_{12} = \int f_1^* f_2 dv = \iint 1s_a(1)1s_b(2)1s_a(2)1s_b(1)dv_1 dv_2$$
$$S_{12} = \langle 1s_a(1)\,|1s_b(1)\,\rangle\,\langle 1s_a(2)\,|1s_b(2)\,\rangle = S_{ab}^2$$

donde la integral de solapamiento S_{ab} está definida por (13.48).

Los numeradores de (13.100) son

$$f_1 \pm f_2 = 1s_a(1)1s_b(2) \pm 1s_a(2)1s_b(1)$$

De nuestra discusión previa, sabemos que el estado fundamental del H_2 es un estado $^1\Sigma$ con el factor de espín antisimétrico (11.60) y un factor espacial simétrico. Por tanto, ϕ_1 debe ser el estado fundamental. La función de onda Heitler-London del estado fundamental es

$$\frac{1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2}(1 + S_{ab}^2)^{1/2}} \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \qquad (13.101)$$

Las funciones de onda Heitler-London para los tres estado más bajos del término $^3\Sigma$ son

$$\frac{1s_a(1)1s_b(2) - 1s_a(2)1s_b(1)}{\sqrt{2}(1 - S_{ab}^2)^{1/2}} \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \tag{13.102}$$

Consideremos ahora la expresión de la energía del estado fundamental. Escribimos el Hamiltoniano electrónico molecular como suma de dos Hamiltonianos del átomo de H más términos perturbadores:

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'$$

$$\hat{H}_a(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}, \qquad \hat{H}_b(1) = -\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}, \qquad \hat{H}' = -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}}$$

Entonces, tenemos

$$H_{11} = \langle 1s_a(1)1s_b(2)|\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'|1s_a(1)1s_b(2)\rangle \tag{13.103}$$

Para la integral que incluye $\hat{H}_a(1)$, tenemos

$$\langle 1s_a(1)1s_b(2)|\hat{H}_a(1)|1s_a(1)1s_b(2)\rangle = \langle 1s_a(1)|\hat{H}_a(1)|1s_a(1)\rangle\langle 1s_b(2)|1s_b(2)\rangle$$

El cálculo de Heitler-London no introduce una carga nuclear efectiva en la función $1s$. Por tanto, $1s_a(1)$ es una función propia de $\hat{H}_a(1)$ con valor propio $-\frac{1}{2}$ hartree, la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno. La función $1s$ está normalizada, y concluimos que la integral $\hat{H}_a(1)$ es igual a $-\frac{1}{2}$ en unidades atómicas. De forma similar, la integral $\hat{H}_b(2)$ en (13.103) es igual a $-\frac{1}{2}$. Definiendo la *integral de Coulomb* Q como

$$Q \equiv \langle 1s_a(1)1s_b(2)|\hat{H}'|1s_a(1)1s_b(2)\rangle \tag{13.104}$$

tenemos

$$H_{11} = Q - 1$$

Para H_{12}, tenemos

$$H_{12} - H_{21} = \langle 1s_a(2)1s_b(1)|\hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{H}'|1s_a(1)1s_b(2)\rangle$$

La integral $\hat{H}_a(1)$ se evalúa fácilmente como

$$\langle 1s_a(2)|1s_b(2)\rangle\langle 1s_b(1)|\hat{H}_a(1)|1s_a(1)\rangle = -\tfrac{1}{2}S_{ab}^2$$

Definiendo la *integral de intercambio* A como

$$A = \langle 1s_a(2)1s_b(1)|\hat{H}'|1s_a(1)1s_b(2)\rangle \tag{13.105}$$

tenemos

$$H_{12} = A - S_{ab}^2$$

Sustituyendo en (13.99), nos queda

$$W_1 = -1 + \frac{Q + A}{1 + S_{ab}^2}, \qquad W_2 = -1 + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2} \tag{13.106}$$

La cantidad -1 hartree en estas expresiones es la energía de los dos átomos de hidrógeno en el estado fundamental. Para obtener las curvas de energía potencial, $U(R)$, añadimos la repulsión internuclear $1/R$ a estas expresiones.

Muchas de las integrales necesarias para evaluar W_1 y W_2 han sido evaluadas en el tratamiento del H_2^+ en la Sección 13.5. Las únicas integrales nuevas son las que implican a $1/r_{12}$. La más difícil de todas es la integral de intercambio bielectrónica bicéntrica:

$$\iint 1s_a(1)1s_b(2)\frac{1}{r_{12}}1s_a(2)1s_b(1)\,dv_1\,dv_2$$

(*Bicéntrica* significa que las funciones que contiene el integrando están centradas en dos núcleos diferentes, a y b; *bielectrónica* significa que en el integrando intervienen las coordenadas de los dos electrones.) Su evaluación requiere usar un desarrollo para $1/r_{12}$ en coordenadas elípticas confocales, similar al desarrollo (9.53) en coordenadas esféricas. Los detalles de las evaluaciones de integrales se dan en Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Volumen 1, Apéndice 6. Los resultados del tratamiento de Heitler-London son $D_e = 3.15$ eV, $R_e = 0.87$ Å. El acuerdo con los valores experimentales $D_e = 4.75$ eV, $R_e = 0.741$ Å es sólo regular. En este tratamiento, la mayor parte de la energía de enlace la suministra la integral de intercambio A. El tratamiento de Heitler-London del H_2 se parece al tratamiento de Heisenberg de la configuración $1s2s$ del helio, dado en la Sección 9.7. Sin embargo, para el H_2 la integral de intercambio (13.105) es negativa (debido a las contribuciones de los términos $-1/r_{b1} - 1/r_{a2}$), mientras que para el He la integral de intercambio (9.101) contiene, solamente, el término de repulsión interelectrónica, y es positiva. [En la teoría Hartree-Fock, la integral de intercambio (13.147) se define para contener solamente el término de repulsión electrónico $1/r_{12}$.]

Consideremos algunas mejoras de la función Heitler-London (13.101). Un paso obvio es la introducción de un exponente orbital ζ en la función $1s$. Esto lo hizo Wang en 1928. El valor óptimo de ζ es 1.166 en R_e, y D_e y R_e son mejoradas a 3.78 eV y 0.744 Å. Recuérdese que Dickinson mejoró en 1933 la función de prueba del H_2^+ de Finkelstein-Horowitz, mezclando algún carácter $2p_z$ en los orbitales atómicos (hibridación). En 1931, Rosen usó esta idea para mejorar la función de Heitler-London. Tomó la función de prueba

$$\phi = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)$$

donde el orbital atómico ϕ_a está dado por $\phi_a = e^{-\zeta r_a}(1 + cz_a)$, con una expresión similar para Φ_b. Esto permite la polarización de los OA en la formación de la molécula. El resultado es una energía de enlace de 4.04 eV. Otra mejora, el uso de estructuras iónicas, se considerará en la sección siguiente. Todavía hay otra mejora, el método generalizado de enlace-valencia, que se discutirá en la Sección 15.25.

13.11 COMPARACIÓN DE LAS TEORÍAS OM Y EV

Vamos a comparar los tratamientos de orbitales moleculares y de enlace valencia del estado fundamental del H_2.

Si ϕ_a simboliza un orbital atómico centrado en el núcleo a, el factor espacial de la función de onda OM CLOA sin normalizar para el estado fundamental del H_2 es

$$[\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)] \qquad (13.107)$$

En el tratamiento más simple, ϕ es un OA $1s$. La función (13.107) es igual a

$$\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2) + \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) \qquad (13.108)$$

¿Cuál es el significado físico de los términos? Los dos últimos términos tienen cada electrón en un orbital atómico centrado sobre un núcleo diferente. Éstos son términos covalentes, que corresponden a compartir por igual los electrones entre los átomos. Los dos primeros términos

tienen ambos electrones en un OA centrado en el mismo núcleo. Éstos son términos iónicos, que corresponden a las estructuras químicas

$$H^-H^+ \text{ y } H^+H^-$$

Los términos covalentes e iónicos intervienen con igual peso, de forma que, de acuerdo con su función OM simple, hay un 50% de posibilidades de que el estado fundamental del H_2 se disocie en dos átomos de hidrógeno neutros o en un protón y un ión hidruro. Realmente, el estado fundamental del H_2 se disocia en dos átomos de H neutros. Así, la función OM simple da un valor límite erróneo de la energía cuando R tiende a infinito.

¿Cómo podemos remediarlo? Puesto que el H_2 no es polar, la intución química nos dice que los términos iónicos deberían contribuir sustancialmente menos a la función de onda que los términos covalentes. El procedimiento más simple es omitir los términos iónicos de la función OM (13.108). Esto da

$$\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) \tag{13.109}$$

Reconocemos (13.109) como la función de Heitler-London.

Pese a que la repulsión interelectrónica hace que cada electrón evite al otro, hay una cierta probabilidad de encontrar ambos electrones en las proximidades del mismo núcleo, lo que corresponde a una estructura iónica. Por tanto, en lugar de eliminar simplemente los términos iónicos de (13.108), podemos intentar

$$\phi_{\text{EV,mej}} = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \delta[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)] \tag{13.110}$$

donde $\delta(R)$ es un parámetro variacional, y los subíndices indican una función EV mejorada. En el lenguaje de la teoría del enlace valencia, esta función de prueba representa ***resonancia iónico-covalente***. Desde luego, la función de onda del estado fundamental del H_2 no sufre un cambio dependiente del tiempo yendo y viniendo de una función covalente correspondiente a la estructura H-H a funciones iónicas. Más bien (en la aproximación que consideramos), la función de onda es una mezcla independiente del tiempo de funciones covalentes e iónicas. Ya que el H_2 se disocia en átomos neutros, sabemos que $\delta(\infty) = 0$. Un cálculo variacional efectuado por Weinbaum en 1933, usando OA $1s$ con un exponente orbital, dio como resultado que en R_e el parámetro δ tiene el valor 0.26; se encontró con que el exponente orbital era 1.19, y la energía de disociación calculada era 4.03 eV, una modesta mejora sobre los valores de Heitler-London-Wang, de 3.78 eV. Con δ igual a cero en (13.110), obtenemos la función EV (13.109); con δ igual a 1, obtenemos la función OM CLOA (13.108). El valor óptimo de δ está más próximo a cero que a 1, y, de hecho, la función EV de Heitler-London-Wang da una mejor energía de disociación que la función OM CLOA.

Vamos a comparar la función de prueba enlace valencia mejorada (13.110) con la función OM CLOA simple, mejorada por interacción de configuraciones. La función de prueba CI OM CLOA (13.96) tiene la forma (sin normalizar)

$$\phi_{\text{OM,mej}} = [\phi_a(1) + \phi_b(1)][\phi_a(2) + \phi_b(2)] + \gamma[\phi_a(1) - \phi_b(1)][\phi_a(2) - \phi_b(2)]$$

Puesto que no hemos normalizado todavía esta función, no hay problema si la multiplicamos por la constante $1/(1-\gamma)$. Haciéndolo y reagrupando términos, obtenemos

$$\phi_{MO,\text{mej}} = \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) + \frac{1+\gamma}{1-\gamma}[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]$$

Tampoco hay problema si definimos una nueva constante δ como $\delta = (1+\gamma)/(1-\gamma)$. Entonces, vemos que esta función OM mejorada y la función EV mejorada (13.110) son *idénticas*. Weinbaum consideró este cálculo del H_2 como un cálculo de enlace valencia, con inclusión de términos iónicos.

Hemos mostrado que también podemos ver el cálculo de Weinbaum como un cálculo OM con interacción de configuraciones. (Éste fue el punto de vista adoptado en la Sección 13.9.)

La función OM (13.108) subestima la correlación electrónica al decir que estructuras con ambos electrones sobre el mismo átomo son tan probables como estructuras con cada electrón sobre un átomo diferente. La función EV (13.109) sobreestima la correlación electrónica, al no tener contribuciones de estructuras con ambos electrones en el mismo átomo. En la teoría OM, la correlación electrónica se puede introducir por interacción de configuraciones. En la teoría EV, la correlación electrónica se reduce a la resonancia iónico-covalente. El método EV simple es más fiable para grandes valores de R que el método OM simple, ya que este último predice productos de disociación erróneos.

Para fijar, además, las diferencias entre las aproximaciones OM y EV, consideremos cómo divide cada método el Hamiltoniano electrónico del H_2 en Hamiltonianos sin perturbar y de perturbación. Para el método OM, escribimos

$$\hat{H} = \left[\left(-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}}\right) + \left(-\tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}}\right)\right] + \frac{1}{r_{12}}$$

donde el Hamiltoniano sin perturbar esta formado por los términos entre corchetes. En la teoría OM, el Hamiltoniano sin perturbar para el H_2 es la suma de los dos Hamiltonianos del H_2^+, uno para cada electrón. De acuerdo con esto, la función de onda OM de orden cero es un producto de dos funciones tipo H_2^+, una para cada electrón. Como las funciones del H_2^+ son complicadas, aproximamos los OM tipo H_2^+ como CLOA. El efecto de la perturbación $1/r_{12}$ se toma en cuenta en forma de promedio, mediante el uso de orbitales moleculares del campo autoconsistente. Para tomar en cuenta la correlación electrónica instantánea, podemos usar la interacción de configuraciones, haciendo un tipo de cálculo llamado OM CLOA SCF CI.

En el método del enlace valencia, los términos del Hamiltoniano se agrupan en cualquiera de las dos siguientes formas:

$$\hat{H} = \left[\left(-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}}\right) + \left(-\tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}}\right)\right] - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\hat{H} = \left[\left(-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{b1}}\right) + \left(-\tfrac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a2}}\right)\right] - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}}$$

El sistema sin perturbar es el de dos átomos de hidrógeno. Tenemos dos funciones de orden cero consistentes en productos de las funciones de onda del átomo de hidrógeno, y que pertenecen a un nivel degenerado. La función correcta de orden cero del estado fundamental es la combinación lineal (13.101).

La mayor parte de los cálculos cuantitativos moleculares se hacen usando el método OM, debido a que es computacionalmente mucho más simple que el método EV. El método OM fue desarrollado por Hund, Mulliken y Lennard-Jones a finales de la década de 1920. Originalmente se usó ampliamente para descripciones cualitativas de las moléculas, pero el computador electrónico digital hizo posible el cálculo de funciones OM precisas (Sección 13.17).

13.12 FUNCIONES DE ONDA OM Y EV EN MOLÉCULAS DIATÓMICAS HOMONUCLEARES

La aproximación OM sitúa los electrones de una molécula en orbitales moleculares, que se extienden sobre la molécula entera. Como aproximación a los orbitales moleculares empleamos, usualmente, combinaciones lineales de orbitales atómicos. El método EV sitúa los electrones de una molécula en orbitales atómicos, y construye la función de onda molecular permitiendo el "intercambio" de

los pares de electrones de valencia entre los orbitales atómicos de los átomos enlazados. Hemos comparado los dos métodos para el H_2. Ahora consideramos otras moléculas diatómicas homonucleares.

Comenzamos con el estado fundamental del He_2. Los átomos de helio separados tienen una configuración $1s^2$. Esta configuración de subcapa cerrada no tiene ningún electrón desapareado para formar enlaces de valencia, y la función de onda EV es, simplemente, el producto antisimetrizado de los orbitales atómicos:

$$\frac{1}{\sqrt{24}}\begin{vmatrix} 1s_a(1) & \overline{1s_a}(1) & 1s_b(1) & \overline{1s_b}(1) \\ 1s_a(2) & \overline{1s_a}(2) & 1s_b(2) & \overline{1s_b}(2) \\ 1s_a(3) & \overline{1s_a}(3) & 1s_b(3) & \overline{1s_b}(3) \\ 1s_a(4) & \overline{1s_a}(4) & 1s_b(4) & \overline{1s_b}(4) \end{vmatrix} \tag{13.111}$$

La función $1s$ en esta función de onda es una función $1s$ del átomo de helio, que idealmente es una función atómica SCF, pero que se puede aproximar por una función hidrogenoide con una carga nuclear efectiva. Los subíndices a y b denotan los dos átomos, y la barra indica la función de espín β. En la notación abreviada de (10.47), la función de (13.111) es

$$|1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}| \tag{13.112}$$

La función de onda EV para el He_2 tiene cada electrón apareado con otro electrón, en un orbital sobre el *mismo* átomo y, por tanto, predice que no hay enlace.

En la aproximación OM, el He_2 tiene la configuración del estado fundamental $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. Sin electrones enlazantes netos, predice la no formación del enlace, de acuerdo con el método EV. La aproximación OM a la función de onda es

$$|\sigma_g 1s\,\overline{\sigma_g 1s}\,\sigma_u^* 1s\,\overline{\sigma_u^* 1s}| \tag{13.113}$$

El camino más simple para aproximar los OM es tomarlos como combinaciones lineales de los OA del átomo de helio: $\sigma_g 1s = 1s_a + 1s_b$, y $\sigma_u^* 1s = 1s_a - 1s_b$. Con esta aproximación, (13.113) se convierte en

$$|(1s_a + 1s_b)\overline{(1s_a + 1s_b)}(1s_a - 1s_b)\overline{(1s_a - 1s_b)}| \tag{13.114}$$

Podemos sumar o restar una columna de un determinante a otra columna sin que cambie el valor del determinante. Si sumamos la columna 1 a la 3 y la 2 a la 4, simplificamos (13.114) a

$$4|(1s_a + 1s_b)\overline{(1s_a + 1s_b)}1s_a\overline{1s_a}|$$

Ahora restamos la columna 3 a la 1 y la 4 a la 2, para obtener

$$4|1s_b\overline{1s_b}1s_a\overline{1s_a}| \tag{13.115}$$

El intercambio de las columnas 1 y 3 y de las columnas 2 y 4, multiplica el determinante por $(-1)^2$, de forma que (13.115) es igual a

$$4|1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}|$$

que es idéntica (una vez efectuada la normalización), a la función EV (13.112). Este resultado es fácilmente generalizable al enunciado de que los métodos EV simple y OM CLOA simple dan las mismas funciones de onda aproximadas para moléculas diatómicas formadas a partir de átomos separados con subcapas atómicas completamente llenas. Podríamos ahora substituir la función de prueba (13.112) en la integral variacional y calcular la curva repulsiva para la interacción de dos átomos de He en el estado fundamental.

Antes de abordar el Li_2, vamos a expresar las funciones de enlace valencia Heitler-London para el H_2 como determinantes de Slater. La función de Heitler-London para el estado fundamental (13.101) se puede escribir como

$$\tfrac{1}{2}(1+S_{ab}^2)\left\{\begin{vmatrix}1s_a(1)\alpha(1) & 1s_b(1)\beta(1)\\ 1s_a(2)\alpha(2) & 1s_b(2)\beta(2)\end{vmatrix} - \begin{vmatrix}1s_a(1)\beta(1) & 1s_b(1)\alpha(1)\\ 1s_a(2)\beta(2) & 1s_b(2)\alpha(2)\end{vmatrix}\right\}$$

$$= (2+2S_{ab}^2)^{-1/2}\{|1s_a\overline{1s_b}| - |\overline{1s_a}1s_b|\} \qquad (13.116)$$

En cada determinante de Slater, el electrón que está sobre el átomo a está apareado con un electrón de espín opuesto del átomo b, lo que corresponde a la estructura de Lewis H–H. Las funciones de Heitler-London (13.102) para el estado triplete más bajo del H_2 se pueden escribir también como determinantes de Slater. Omitiendo las constantes de normalización, escribimos las funciones Heitler-London del H_2 como

$$\text{Singlete}: \quad |1s_a\overline{1s_b}| - |\overline{1s_a}1s_b| \qquad (13.117)$$

$$\text{Triplete}: \begin{cases} |1s_a 1s_b| \\ |1s_a\overline{1s_b}| + |\overline{1s_a}1s_b| \\ |\overline{1s_a}\,\overline{1s_b}| \end{cases} \qquad (13.118)$$

Consideremos ahora el Li_2. La configuración del estado fundamental del Li es $1s^2 2s$, y la estructura de Lewis del Li_2 es Li–Li, con dos electrones $2s$ apareados, y con los electrones $1s$ permaneciendo en la capa interna de cada átomo. La parte de la función de onda de enlace valencia que implica a los electrones $1s$ es como la función del He_2 (13.112), mientras que la parte de la función de onda EV que involucra a los electrones $2s$ (que forman el enlace) será como la función de Heitler-London del H_2 (13.117). Desde luego, a causa de la indistiguibilidad de los electrones, hay una equivalencia electrónica completa, y debemos permitir que cualquier electrón esté en cualquier orbital. Por tanto, escribimos la función de enlace valencia del estado fundamental del Li_2 usando determinantes de Slater 6×6:

$$|1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}2s_a\overline{2s_b}| \quad |1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}\,\overline{2s_a}2s_b| \qquad (13.119)$$

Acabamos de escribir (13.119) simplemente por analogía con (13.112) y (13.117). Para una justificación más completa, deberíamos demostrar que es función propia de los operadores de espín $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ con valor propio cero para cada operador, lo que corresponde a un estado singlete. Esto se puede demostrar, pero omitimos hacerlo. Para ahorrar espacio, a veces (13.119) se escribe como

$$|1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}\,\overbrace{2s_a 2s_b}\,| \qquad (13.120)$$

donde la llave indica el apareamiento (enlazante) de los OA $2s_a$ y $2s_b$.

La función de onda OM para el estado fundamental del Li_2 es

$$|\sigma_g 1s\,\overline{\sigma_g 1s}\,\sigma_u^* 1s\,\overline{\sigma_u^* 1s}\,\sigma_g 2s\,\overline{\sigma_g 2s}| \qquad (13.121)$$

Si aproximamos los dos OM más bajos por $1s_a \pm 1s_b$ y llevamos a cabo la misma manipulación que practicamos a la función OM del He_2, podemos escribir (13.121) como

$$|1s_a\overline{1s_a}1s_b\overline{1s_b}\sigma_g 2s\overline{\sigma_g 2s}|$$

Recuérdese la notación $KK(\sigma_g 2s)^2$ para la configuración del estado fundamental del Li_2.

Consideremos ahora el tratamiento EV del estado fundamental del N_2. La configuración más baja del N es $1s^2 2s^2 2p^3$. La regla de Hund da como nivel fundamental el $^4S_{3/2}$, con un electrón en cada uno de los tres OA $2p$. Podemos así aparear los dos electrones $2p_x$, los dos electrones $2p_y$

y los dos electrones $2p_z$, para formar un triple enlace; La estructura Lewis es :N≡N:. ¿Cómo se traslada esta estructura Lewis a la función de onda EV? En el método EV, los espines opuestos se sitúan en orbitales enlazantes. Tenemos tres de tales pares de orbitales, y dos formas de asignar espines opuestos a los electrones de cada par de OA enlazantes. Por tanto, podemos escribir $2^3 = 8$ posibles determinantes de Slater. Comenzamos con

$$D_1 = |1s_a\overline{1s_a}2s_a\overline{2s_a}1s_b\overline{1s_b}2s_b\overline{2s_b}2p_{xa}\overline{2p_{xb}}2p_{ya}\overline{2p_{yb}}2p_{za}\overline{2p_{zb}}|$$

En los ocho determinantes, las primeras ocho columnas permanecen inalteradas; para ahorrar espacio, escribimos

$$D_1 = |\cdots 2p_{xa}\overline{2p_{xb}}2p_{ya}\overline{2p_{yb}}2p_{za}\overline{2p_{zb}}| \tag{13.122}$$

Invirtiendo los espines de los electrones en $2p_{xa}$ y $2p_{xb}$, tenemos

$$D_2 = |\cdots \overline{2p_{xa}}2p_{xb}2p_{ya}\overline{2p_{yb}}2p_{za}\overline{2p_{zb}}| \tag{13.123}$$

Hay otros seis determinantes formados intercambiando los espines de los tres pares de orbitales enlazantes, y la función de onda EV es una combincación lineal de ocho determinantes (Problema 13.37). La siguiente regla (*véase* Kauzmann, páginas 421-422) proporciona una función de onda EV que es función propia de $\hat{S}^2$ con valor propio 0 (como se desea para el estado fundamental): el coeficiente de cada determinante es $+1$ o -1, de acuerdo con que el número de intercambios de espín requeridos para generar el determinante a partir de D_1 sea par o impar, respectivamente. Así, D_2 tiene coeficiente -1. [Compárese también (13.117).] Claramente, la función OM del estado fundamental (un único determinante), es más fácil de manejar que la función EV, que tiene ocho determinantes.

El método EV pone gran énfasis en el apareamiento de los electrones. Al tratar el O_2, cuyo estado fundamental es triplete, el método EV tropieza con dificultades. *Es* posible dar una explicación EV de por qué el O_2 tiene un estado triplete, pero el razonamiento es complicado [*véase* B.J. Moss y col. *J. Chem. Phys.*, **63**, 4632 (1975)], en contraste con la sencilla explicación OM.

13.13 ESTADOS EXCITADOS DEL H_2

Nos hemos concentrado sobre todo en los estados electrónicos fundamentales de moléculas diatómicas. En esta sección, consideramos algunos de los estados excitados del H_2. La Figura 13.19 contiene las curvas de energía potencial de algunos de los niveles de energía electrónica del H_2.

La configuración OM más baja es $(1\sigma_g)^2$, donde se emplea la notación de la tercera columna de la Tabla 13.1. Esta configuración de capa cerrada solamente proporciona un nivel no degenerado $^1\Sigma_g^+$, designado como $X^1\Sigma_g^+$. La función OM CLOA es (13.93).

La siguiente configuración OM más baja es $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$, que da lugar a los términos $^1\Sigma_u^+$ y $^3\Sigma_u^+$ (Tabla 13.3). Ya que no hay momento angular orbital electrónico axial, cada uno de estos términos corresponde a un nivel. Los espectroscopistas han denominado a estos niveles electrónicos $B^1\Sigma_u^+$ y $b^3\Sigma_u^+$. Por la regla de Hund, el nivel b se sitúa por debajo del nivel B. Las funciones OM CLOA para estos niveles son [*véase* Ecuaciones (10.27) a (10.30)]

$$b^3\Sigma_u^+ : 2^{-1/2}[1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) - 1\sigma_g(2)1\sigma_u(1)]\begin{cases}\alpha(1)\alpha(2)\\ 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]\\ \beta(1)\beta(2)\end{cases}$$

$$B^1\Sigma_u^+ : 2^{-1/2}[1\sigma_g(1)1\sigma_u(2) + 1\sigma_g(2)1\sigma_u(1)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

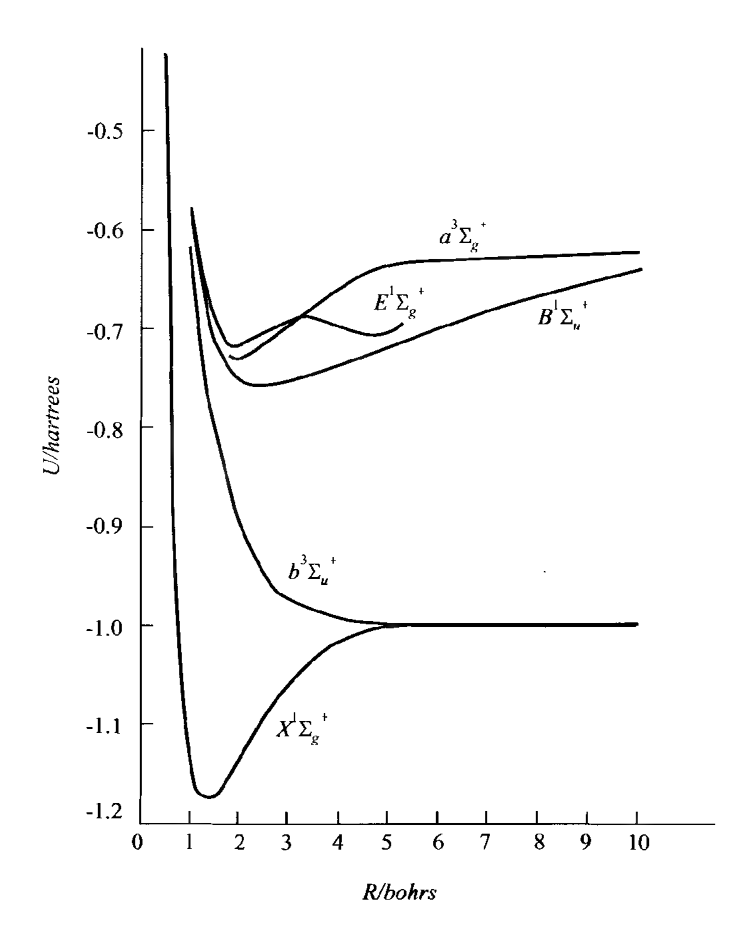


FIGURA 13.19 Curvas $U(R)$ para algunos estados electrónicos del H_2. [*Véase* W. Kolos y L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*], **43**, 2429 (1965); **45**, 509 (1966); J. Gerhauser y H.S. Taylor, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3621 (1965).]

donde $1\sigma_g \approx N(1s_a + 1s_b)$, y $1\sigma_u \approx N'(1s_a - 1s_b)$. El nivel $b^3\Sigma_u^+$ es triplemente degenerado. El nivel $B^1\Sigma_u^+$ no está degenerado. Las funciones de Heitler-London para el nivel b están dadas por (13.102). Ambos niveles tienen un electrón enlazante y otro antienlazante, y es de esperar que las curvas de energía potencial de ambos niveles sean repulsivas. Realmente, el nivel B tiene un mínimo en su curva $U(R)$. La estabilidad de este estado nos sugiere precaución para evitar sacar conclusiones apresuradas a partir de funciones de onda aproximadas.

Esperamos que la siguiente configuración más baja sea $(1\sigma_g)(2\sigma_g)$, que da lugar a los niveles $^1\Sigma_g^+$ y $^3\Sigma_g^+$. Estos niveles del H_2 se designan $E^1\Sigma_g^+$ y $a^3\Sigma_g^+$. Por la regla de Hund, el triplete es el más bajo. El estado E tiene dos mínimos apreciables en su curva $U(R)$.

Pese a que los OM $2\sigma_u$ se llenan antes que los dos OM $1\pi_u$, cuando avanzamos en la tabla periódica, los OM $1\pi_u$ se sitúan por debajo de los $2\sigma_u$ en el H_2. La configuración $(1\sigma_g)(1\pi_u)$ da lugar a los términos $^1\Pi_u$ y $^3\Pi_u$, siendo el triplete el más bajo. Estos términos se designan como $C^1\Pi_u$, y $c^3\Pi_u$. El término c da lugar a los niveles $c^3\Pi_{2u}$, $c^3\Pi_{1u}$ y $c^3\Pi_{0u}$. Estos niveles se sitúan tan próximos entre sí, que usualmente no se resuelven espectroscópicamente. El nivel C muestra una ligera joroba en su curva de energía potencial a grandes R. Cada nivel está dos veces degenerado, lo cual da un total de ocho estado electrónicos derivados de la configuración $(1\sigma_g)(1\pi_u)$.

13.14 DENSIDAD DE PROBABILIDAD ELECTRÓNICA

Consideremos cómo está relacionada la función de onda de un sistema con la densidad de probabilidad electrónica. Queremos saber la probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen rectangular situado en el punto del espacio (x, y, z) con aristas dx, dy y dz. La función de onda electrónica ψ depende de las coordenadas espaciales y de espín de los n electrones. (Para simplificar, no indicaremos explícitamente la dependencia paramétrica con la configuración nuclear.) Sabemos que

$$|\psi(x_1, ..., z_n, m_{s1}, ...m_{sn}|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_n dy_n dz_n \tag{13.124}$$

es la probabilidad de encontrar simultáneamente el electrón 1 con espín m_{s1} en el elemento de volumen $dx_1 dy_1 dz_1$ en (x_1, y_1, z_1), el electrón 2 con espín m_{s2} en el elemento de volumen $dx_2 dy_2 dz_2$ en (x_2, y_2, z_2), y así sucesivamente. Como no estamos interesados en cuál es el espín del electrón que encontramos en (x, y, z), sumamos la probabilidad (13.124) para todos los estados de espín posibles de todos los electrones para obtener la probabilidad de encontrar simultáneamente cada electrón en el elemento de volumen apropiado, sin considerar el espín:

$$\sum_{m_{s_1}} \cdots \sum_{m_{s_n}} |\psi|^2 \, dx_1 \cdots dz_n \tag{13.125}$$

Supongamos que queremos saber la probabilidad de encontrar el electrón 1 en el elemento de volumen $dx\ dy\ dz$ en (x, y, z). Para ello no nos preocupa dónde están los electrones del 2 al n. Por tanto, sumamos las probabilidades para todas las posibles situaciones de esos electrones. Esto se hace integrando (13.125) para todas las coordenadas de los electrones 2, 3, ..., n:

$$\left[\sum_{\text{todo } m_s} \int \cdots \int |\psi(x, y, z, x_2, y_2, z_2, ..., x_n, y_n, z_n, m_{s1}, ..., m_{sn})|^2 \times dx_2 \cdots dz_n \right] dx\, dy\, dz \tag{13.126}$$

donde hay una integración $(3n-3)$-ple, desde x_2 hasta z_n.

Supongamos ahora que nos preguntamos por la probabilidad de encontrar el electrón 2 en el elemento de volumen $dx\ dy\ dz$ en (x, y, z). Por analogía con (13.126),

$$\left[\sum_{\text{todo } m_s} \int \cdots \int |\psi(x_1, y_1, z_1, x, y, z, x_3, ..., z_n, m_{s1}, ..., m_{sn})|^2 \times dx_1 dy_1 dz_1 dx_3 \cdots dz_n \right] dx\, dy\, dz \tag{13.127}$$

Desde luego, los electrones no llevan marcas, y debido a esta indistinguibilidad (Capítulo 10), sabemos que las probabilidades (13.126) y (13.127) deben ser iguales. Esta igualdad se demuestra con facilidad. ψ es antisimétrica con respecto al intercambio de electrones y, por tanto, $|\psi|^2$ queda inalterada por tal intercambio. Intercambiando las coordenadas espaciales y de espín de los electrones 1 y 2 en ψ en (13.127), y renombrando algunas variables mudas, vemos que (13.127) es igual a (13.126). Así, (13.126) da la probabilidad de encontrar cualquier electrón particular en el elemento de volumen. Puesto que tenemos n electrones, la probabilidad de encontrar *un* electrón en el elemento de volumen, es n veces la dada por la Ecuación (13.126). (En la elaboración de esta conclusión, hemos supuesto que la probabilidad de encontrar más de un electrón en un elemento de volumen infinitesimal es despreciable comparada con la probabilidad de encontrar un solo electrón; esto es completamente válido, ya que la probabilidad de encontrar dos electrones conlleva el producto de seis cantidades infinitesimales, comparado con el producto de tres cantidades infinitesimales para la probabilidad de encontrar un solo electrón.)

Por tanto, la densidad de probabilidad ρ de encontrar un electrón en las proximidades del punto (x, y, z) es

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{\text{todo } m_s} \int \cdots \int |\psi(x, y, z, x_2, ..., z_n, m_{s1}, ..., m_{sn})|^2 dx_2 \cdots dz_n$$

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{\text{todo } m_s} \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_n, m_{s1}, ..., m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \tag{13.128}$$

donde hemos empleado la notación vectorial para las variables espaciales (Sección 5.2). Las unidades atómicas de ρ son electrones/bohr^3.

La determinación experimental de ρ de una molécula conlleva medidas de intensidades de difracción de rayos X de cristales moleculares, o intensidades de difracción electrónica de gases. *Véase* P. Coppens y M.B. Hall (eds.), *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York, 1982; D.A. Kohl y L.S. Bartell, *J. Chem Phys.*, **51**, 2891, 2896 (1969); P. Coppens, *J. Phys. Chem*, **93**, 7979 (1989).

Para ilustrar (13.128), consideremos la densidad electrónica para las funciones EV y OM simples del estado fundamental del H_2. La función de onda es el producto de un factor espacial y de la función de espín (11.60). (Para más de dos electrones, la función de onda no puede factorizarse en un simple producto de partes espacial y de espín; *véase* Capítulo 10.) La suma (11.60) sobre m_{s_1} y m_{s_2} da la unidad (Sección 10.4). Así, (13.128) llega a ser, para el H_2

$$\rho(x, y, z) = 2 \iiint |\phi(x, y, z, x_2, y_2, z_2|^2 dx_2\, dy_2\, dz_2$$

donde ϕ es el factor espacial. Cuando ϕ se toma como factor espacial en la función EV (13.101) o en la función OM (13.95), obtenemos (Problema 13.39)

$$\rho_{\text{EV}} = \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2S_{ab}1s_a 1s_b}{1 + S_{ab}^2}, \qquad \rho_{\text{OM}} = \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2 \cdot 1s_a 1s_b}{1 + S_{ab}} \tag{13.129}$$

Encontramos (Problema 13.40) que $\rho_{\text{OM}} > \rho_{\text{EV}}$ en el punto medio del enlace, de forma que la función OM (que subestima la correlación electrónica) acumula más carga entre los núcleos que la función EV.

La densidad de probabilidad en (13.129) es dos veces la densidad de probabilidad para el OM H_2^+-oide $1s_A + 1s_B$ [Ecuación (13.65)]. Se puede probar que, para una función de onda OM polielectrónica, ρ se obtiene multiplicando la función densidad de probabilidad de cada OM por el número de electrones que lo ocupan, y sumando los resultados:

$$\rho(x, y, z) = \sum_j n_j\, |\phi_j|^2 \tag{13.130}$$

donde la suma se extiende a los diferentes OM espaciales ortogonales, y n_j (cuyos valores posibles son 0, 1 y 2) es el número de electrones en el OM ϕ_j. [Usamos (13.130) en la Ecuación (11.11).]

Los cálculos de ρ a partir de funciones de onda SCF muestran que para casi todas las moléculas aparecen máximos locales en ρ únicamente en los núcleos. Las excepciones incluyen los estados electrónicos fundamentales del Li_2 y del Na_2, para los que ρ tiene un pequeño máximo local en el punto medio del enlace (*Bader*, Sección E2.1).

Sea $B(\mathbf{r}_i)$ una función de las coordenadas espaciales x_i, y_i, z_i del electrón i, donde empleamos la notación de la Sección 5.2. Para una molécula n-electrónica, consideremos el valor medio

$$\left\langle \psi \left| \sum_{i=1}^{n} B(\mathbf{r}_i) \right| \psi \right\rangle = \int \psi^* \sum_{n-1}^{n} B(\mathbf{r}_i) \psi\, d\tau = \sum_{i\ 1}^{n} \int |\psi|^2\, B(\mathbf{r}_i)\, d\tau$$

donde ψ es la función de onda electrónica. Ya que los electrones son indistinguibles, cada término de la suma $\sum_i \int |\psi|^2 B\, d\tau$ debe tener el mismo valor. Por tanto, $\langle\psi|\sum_{i=1}^{n} B(\mathbf{r}_i)|\psi\rangle = \int n|\psi|^2 B(\mathbf{r}_1) d\tau$. Ya que $B(\mathbf{r}_1)$ depende, solamente de x_1, y_1, z_1, antes de que integremos sobre x_1, y_1, z_1, podemos integrar $n|\psi|^2$ sobre las coordenadas espaciales de los electrones 2 a n, y sumar para todas las coordenadas de espín. A partir de la Ecuación (13.128), esto produce la densidad de probabilidad elctrónica $\rho(\mathbf{r}_1)$. Por tanto, $\langle\psi|\sum_{i=1}^{n} B(\mathbf{r}_i)|\psi\rangle = \int \rho(\mathbf{r}_1)B(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$. El subíndice 1 no es necesario en las variables de integración, y así, el resultado final es

$$\int \psi^* \sum_{i=1}^{n} B(\mathbf{r}_i)\psi\, d\tau = \int \rho(\mathbf{r})B(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{13.131}$$

donde la integración se extiende a las tres coordenadas espaciales x, y, z. Este resultado se usará en la sección siguiente y en los Capítulos 14 y 15.

13.15 MOMENTOS DIPOLARES

Mostraremos ahora cómo calcular momentos dipolares moleculares a partir de las funciones de onda. La expresión clásica para el momento eléctrico dipolar $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ de un conjunto de cargas discretas Q_i es

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \tag{13.132}$$

donde $\mathbf{r}_i$ es el vector posición, desde el origen a la carga *iésima* [Ecuación (5.33)]. El momento eléctrico dipolar es un vector; su componente x es

$$\mu_{x,\text{cl}} = \sum_i Q_i x_i \tag{13.133}$$

con expresiones similares para las otras componentes. Para una distribución continua de carga con densidad de carga $\rho_Q(x,y,z)$, $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ se obtiene sumando los elementos infinitesimales de carga $dQ_i = \rho_Q(x,y,z)\, dx\, dy\, dz$:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} = \int \rho_Q(x,y,z)\mathbf{r}\, dx\, dy\, dz, \qquad \text{donde} \quad \mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \tag{13.134}$$

Consideremos ahora la definición mecanocuántica del momento eléctrico dipolar. Supongamos que aplicamos un campo eléctrico uniforme, $\mathbf{E}$, a un átomo o molécula, y nos preguntamos por el efecto sobre la energía del sistema. Para formar el operador Hamiltoniano, precisamos, en primer lugar, la expresión clásica de la energía. La intensidad del campo eléctrico $\mathbf{E}$ se define como $\mathbf{E} = \mathbf{F}/Q$, donde $\mathbf{F}$ es la fuerza que ejerce el campo sobre la carga Q. Tomamos la dirección z como la dirección del campo aplicado $\mathbf{E} = \mathcal{E}_z\mathbf{k}$. La energía potencial V es, [Ecuación (4.26)]

$$dV/dz = -F_z = -Q\mathcal{E}_z \qquad \text{y} \qquad V = -Q\mathcal{E}_z z$$

Ésta es la energía potencial de una carga única en el campo. Para un sistema de cargas, tenemos

$$V = -\mathcal{E}_z \sum_i Q_i z_i \tag{13.135}$$

donde z_i es la coordenada de la carga Q_i. La extensión de (13.135) al caso en el que el campo eléctrico apunta en una dirección arbitraria, se deduce de (4.26), y es

$$V = -\mathcal{E}_x \sum_i Q_i x_i - \mathcal{E}_y \sum_i Q_i y_i - \mathcal{E}_z \sum_i Q_i z_i = -\mathbf{E}\cdot\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} \tag{13.136}$$

Ésta es la expresión mecanoclásica para la energía de un dipolo eléctrico al aplicar un campo eléctrico uniforme.

Para calcular la expresión mecanocuántica, empleamos la teoría de perturbaciones. El operador perturbación $\hat{H}'$ correspondiente a (13.136) es $\hat{H}' = -\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$, donde el ***operador momento dipolar eléctrico***, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$, es

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i Q_i \hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{i}\hat{\mu}_x + \mathbf{j}\hat{\mu}_y + \mathbf{k}\hat{\mu}_z \tag{13.137}$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i Q_i x_i, \qquad \hat{\mu}_y = \sum_i Q_i y_i, \qquad \hat{\mu}_z = \sum_i Q_i z_i \tag{13.138}$$

La corrección de primer orden de la energía es [Ecuación (9.22)]

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \int \psi^{(0)*} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi^{(0)} d\tau \tag{13.139}$$

donde $\psi^{(0)}$ es la función de onda sin perturbar. La comparación de (13.139) y (13.136) nos evidencia que la cantidad mecanocuántica que corresponde a $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ es la integral

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi^{(0)*} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi^{(0)} d\tau \tag{13.140}$$

donde $\boldsymbol{\mu}$ es el ***momento dipolar eléctrico*** mecanocuántico del sistema.

Una objeción para tomar (13.140) como el momento dipolar, es que solamente hemos considerado la corrección de primer orden de la energía. Si hubiéramos incluido $E^{(2)}$ en (13.139), de la comparación con (13.136) no hubiéramos deducido que (13.140) era el momento dipolar. Realmente, (13.140) es el momento dipolar del sistema en ausencia de un campo eléctrico aplicado, y corresponde al momento dipolar eléctrico *permanente*. La aplicación del campo distorsiona la función de onda de $\psi^{(0)}$, dando lugar a un momento dipolar eléctrico *inducido*, además del momento dipolar permanente. El momento dipolar inducido corresponde a la corrección de energía $E^{(2)}$. (Para más detalles, *véase* Merzbacher, Sección 17.4.) El momento dipolar inducido $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$ está relacionado con el campo eléctrico aplicado $\mathbf{E}$ por

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \tag{13.141}$$

donde α es la ***polarizabilidad*** del átomo o molécula. Cuanto mayor es la polarizabilidad de la molécula B, mayor es la fuerza de dispersión de London (Sección 13.7) entre dos moléculas de B.

El desplazamiento en la energía de un sistema mecanocuántico causado por la aplicación de un campo eléctrico se denomina *efecto Stark.* El efecto Stark de *primer orden* (o *lineal*) viene dado por (13.139), y según (13.140) se anula para un sistema que no tiene momento dipolar eléctrico permanente. El efecto Stark *de segundo orden* (o *cuadrático*) viene dado por la corrección de la energía $E^{(2)}$, y es proporcional al cuadrado del campo aplicado.

El operador momento dipolar (13.137) es una función impar de las coordenadas. Ya sea la función en (13.140) par o impar, el integrando de (13.140) es una función impar, y la integral sobre todo el espacio se anula. Concluimos que el momento dipolar eléctrico permanente $\boldsymbol{\mu}$ es cero para los estados de paridad definida.

El momento dipolar eléctrico permanente de una molécula en el estado electrónico ψ_{el} es

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{\text{el}}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{\text{el}} d\tau_{\text{el}} \tag{13.142}$$

Hemos visto que las funciones de onda electrónicas de moléculas diatómicas homonucleares se pueden clasificar como g o u, de acuerdo con su paridad. Por tanto, una molécula diatómica homonuclear tiene un momento dipolar eléctrico permanente cero, un resultado no muy sorprendente.

Lo mismo es cierto para cualquier molécula con centro de simetría. El operador momento dipolar eléctrico para una molécula incluye la suma extendida sobre las cargas electrónicas y las nucleares:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i (-e\mathbf{r}_i) + \sum_\alpha Z_\alpha e \mathbf{r}_\alpha \tag{13.143}$$

donde $\mathbf{r}_\alpha$ es el vector desde el origen al núcleo de número atómico Z_α, y $\mathbf{r}_i$ es el vector para el electrón i. Puesto que ambos, el operador momento dipolar (13.143) y la función de onda electrónica, dependen de los parámetros que definen la configuración nuclear, el momento dipolar electrónico molecular, $\boldsymbol{\mu}$ depende de la configuración nuclear. Para indicarlo, la cantidad (13.142) se puede denominar *función* momento dipolar de la molécula. Al escribir (13.142), hemos ignorado el movimiento nuclear. Cuando el momento dipolar de una molécula se determina experimentalmente, lo que se mide es la cantidad (13.142) promediada para las vibraciones del punto cero (suponiendo que la temperatura no es lo suficientemente elevada como para que haya población apreciable en los niveles vibracionales más elevados). Podemos usar $\boldsymbol{\mu}_0$ y $\boldsymbol{\mu}_e$ para indicar el momento dipolar promediado para las vibraciones del punto cero y el momento dipolar para la configuración nuclear de equilibrio, respectivamente.

Ya que la segunda suma en (13.143) es independiente de las coordenadas electrónicas, tenemos

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{\text{el}}^* \sum_i (-e\mathbf{r}_i)\psi_{\text{el}} d\tau_{\text{el}} + \sum_\alpha Z_\alpha e \mathbf{r}_\alpha \int \psi_{\text{el}}^* \psi_{\text{el}} d\tau_{\text{el}} = -e \int |\psi_{el}|^2 \sum_i \mathbf{r}_i d\tau_{\text{el}} + e \sum_\alpha Z_\alpha \mathbf{r}_\alpha$$

Usando (13.131), tenemos

$$\boldsymbol{\mu} = \quad e \iiint \rho(x,y,z)\mathbf{r}\, dxdydz + e \sum_\alpha Z_\alpha \mathbf{r}_\alpha \tag{13.144}$$

donde ρ es la densidad de probabilidad electrónica. La Ecuación (13.144) es la que hubiéramos obtenido si hubiéramos pretendido que los electrones estuvieran dispersos en una distribución de carga continua cuya densidad de carga estuviera dada por (13.128) y hubiéramos usado la ecuación clásica (13.134) para calcular $\boldsymbol{\mu}$.

13.16 EL MÉTODO HARTREE-FOCK PARA MOLÉCULAS

Un desarrollo clave en química cuántica ha sido el cálculo de funciones de onda del campo autoconsistente precisas para muchas moléculas diatómicas y poliatómicas. Los principios de las cálculos SCF moleculares son, esencialmente, los mismos que para los cálculos SCF atómicos (Sección 11.1). Nos limitamos a las configuraciones de capa cerrada. Para las de capa abierta, las fórmulas son más complicadas.

La función de onda Hartree-Fock molecular se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales, siendo cada espín-orbital el producto de un orbital espacial ψ_i y una función de espín (α ó β).

La expresión de la energía electrónica molecular Hartree-Fock, E_{HF}, viene dada por el teorema de variaciones como $E_{\text{HF}} = \langle D|\hat{H}_{\text{el}} + V_{NN}|D\rangle$, donde D es la función de onda Hartree-Fock determinante de Slater, y $\hat{H}_{\text{el}}$ y V_{NN} vienen dadas por (13.5) y (13.6). Ya que V_{NN} no involucra a las coordenadas electrónicas y D está normalizada, tenemos $\langle D|V_{NN}|D\rangle = V_{NN}\langle D|D\rangle = V_{NN}$. El operador $\hat{H}_{\text{el}}$ es la suma de operadores de un electrón $\hat{f}_i$ y operadores de dos electrones $\hat{g}_{ij}$; tenemos $\hat{H}_{\text{el}} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$, donde $\hat{f}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha/r_{i\alpha}$, y $\hat{g}_{ij} = 1/r_{ij}$. El Hamiltoniano $\hat{H}_{\text{el}}$ es el mismo que el Hamiltoniano $\hat{H}$ para un átomo, excepto que $\sum_\alpha Z_\alpha/r_{i\alpha}$ sustituye a Z/r_i en

$\hat{f}_i$. Por tanto, la Ecuación (11.83) se puede usar para obtener $\langle D|\hat{H}_{\text{el}}|D\rangle$. Así pues, la energía Hartree-Fock de una molécula diatómica o poliatómica solamente con capas cerradas es

$$E_{\text{HF}} = 2\sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2}\sum_{j=1}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \tag{13.145}$$

$$H_{ii}^{\text{core}} \equiv \langle\varphi_i(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\varphi_i(1)\rangle \equiv \langle\varphi_i(1)| -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\alpha Z_\alpha/r_{1\alpha}|\varphi_i(1)\rangle \tag{13.146}$$

$$J_{ij} \equiv \langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)\,|1/r_{12}|\,\varphi_i(1)\varphi_j(2)\rangle, \qquad K_{ij} \equiv \langle\varphi_i(1)\varphi_j(2)\,|1/r_{12}|\,\varphi_j(1)\varphi_i(2)\rangle \tag{13.147}$$

donde se ha cambiado el símbolo del operador de un electrón de $\hat{f}_1$ a $\hat{H}^{\text{core}}(1)$. El ***Hamiltoniano de core de un electrón***

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) \equiv -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}.$$

es la suma del operador energía cinética para el electrón 1 y los operadores energía potencial para las atracciones entre el electrón 1 y los núcleos; En $\hat{H}^{\text{core}}(1)$ se omiten las interacciones del electrón 1 con los otros electrones. Las sumas sobre i y j se extienden a los $n/2$ orbitales espaciales ocupados, φ_i, de la molécula n-electrónica. En las ***integrales de Coulomb***, J_{ij}, y en las ***integrales de intercambio***, K_{ij}, la integración se extiende a las coordenadas espaciales de los electrones 1 y 2.

El método de Hartree-Fock busca aquellos orbitales φ_i que minimizan la integral variacional E_{HF}. Desde luego, cada OM se toma normalizado: $\langle\varphi_i(1)|\varphi_i(1)\rangle = 1$. Además, por conveniencia de cálculo se toman OM ortogonales: $\langle\varphi_i(1)|\varphi_j(1)\rangle = 0$, para $i \neq j$. Podría pensarse que se obtendría una energía más baja si se omite la restricción de ortogonalidad, pero no es así. Una función de onda antisimetrizada, de capa cerrada, es un determinante de Slater, y se pueden usar las propiedades de los determinantes para demostrar que un determinante de Slater de orbitales no ortogonales es igual a un determinante de Slater en el que los orbitales se han ortogonalizado mediante el método de Schmith o algún otro procedimiento; *véase* Sección 15.9, y F.W. Bobrowicz y W.A. Goddard, Capítulo 4, Sección 3.1 de Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory.* En efecto, el requerimiento de antisimetría de Pauli elimina las no ortogonalidades de los orbitales.

La deducción de la ecuación que determina los φ_i que minimizan la energía E_{HF}, es complicada, y la omitimos. (Para la deducción, *véase* Lowe, Apéndice 7; Szabo y Ostlund, Secciones 3.1 y 3.2; Parr, páginas 21-23.) Se obtiene que los OM Hartree-Fock ortogonales de capa cerrada satisfacen

$$\hat{F}(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1) \tag{13.148}$$

donde ε_i es la energía orbital, y el ***operador de (Hartree-) Fock*** $\hat{F}$ es (en unidades atómicas)

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2}[2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \tag{13.149}$$

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) \equiv -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \tag{13.150}$$

donde el ***operador de Coulomb*** $\hat{J}_j$ y el ***operador de intercambio*** $\hat{K}_j$ están definidos por

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1)\int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \tag{13.151}$$

$$\hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1)\int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2 \tag{13.152}$$

donde f es una función arbitraria, y las integrales son integrales definidas para todo el espacio.

El primer término del segundo miembro de (13.150) es el operador para la energía cinética de un electrón. El segundo término son los operadores energía potencial para las atracciones entre un electrón y los núcleos. El operador de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube de electrones con densidad electrónica $-|\phi_j(2)|^2$; el factor 2 en (13.149) aparece debido a que hay dos electrones en cada orbital espacial. El operador de intercambio no tiene una interpretación física simple, pero proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones. Los operadores de intercambio están ausentes en las ecuaciones de Hartree (11.9). Los OM Hartree-Fock ϕ_i en (13.148) son funciones propias del mismo operador $\hat{F}$ y los valores propios son las energías orbitales ϵ_i.

La ortogonalidad de los OM simplifica considerablemente los cálculos OM, debido a que muchas de las integrales desaparecen. En contraste, el método EV usa orbitales atómicos, y los OA centrados en átomos diferentes no son ortogonales. Los cálculos OM son más simples que los cálculos EV, y el método OM se usa mucho más frecuentemente que el método EV.

El verdadero operador Hamiltoniano y la función de onda implican a las coordenadas de los n electrones. El operador Hamiltoniano de Hartree-Fock $\hat{F}$ es un operador de un electrón (esto es, solamente incluye las coordenadas de un electrón), y (13.148) es una ecuación diferencial de un electrón. Esto lo hemos indicado en (13.148) escribiendo $\hat{F}$ y ϕ_i como funciones de las coordenadas del electrón 1; desde luego, podíamos haber usado las coordenadas de cualquier electrón. El operador $\hat{F}$ es peculiar en el sentido de que depende de sus propias funciones propias [*véase* Ecuaciones (13.149) a (13.152)], que no se conocen inicialmente. Por tanto, las ecuaciones Hartree-Fock se deben resolver mediante un procedimiento iterativo.

Para obtener la expresión de las energías orbitales ε_i, multiplicamos (13.148) por $\phi_i^*(1)$ e integramos en todo el espacio. Usando el hecho de que ϕ_i está normalizada y empleando el resultado del Problema 13.45, obtenemos $\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1)\hat{F}(1)\phi_i(1)dv_1$, y

$$\varepsilon_i = \langle\phi_i(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\phi_i(1)\rangle + \sum_j [2\langle\phi_i(1)|\hat{J}_j(1)|\phi_i(1)\rangle - \langle\phi_i(1)|\hat{K}_j(1)|\phi_i(1)\rangle]$$

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{j=1}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij}) \tag{13.153}$$

donde H_{ii}^{core}, J_{ij} y K_{ij} están definidas en (13.146) y (13.147).

La suma de (13.153) sobre los $n/2$ orbitales ocupados da

$$\sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2}\sum_{j=1}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij}) \tag{13.154}$$

Resolviendo esta ecuación para $\sum_i H_{ii}^{\text{core}}$, y substituyendo el resultado en (13.145), obtenemos la energía Hartree-Fock como

$$E_{\text{HF}} = 2\sum_{i=1}^{n/2}\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2}\sum_{j=1}^{n/2}(2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \tag{13.155}$$

Ya que hay dos electrones por OM, la cantidad $2\sum_i \varepsilon_i$ es la suma de las energías orbitales. La substracción de la doble suma en (13.155) evita contar dos veces cada repulsión interelectrónica, como se discutió en la Sección 11.1.

Un desarrollo clave, que ayudó a hacer más factible el cálculo de funciones de onda SCF moleculares precisas, fue el propuesto por Roothaan en 1951 de expandir los orbitales espaciales, ϕ_i como combinaciones lineales de una serie de funciones de base de un electrón χ_s:

$$\phi_i = \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s \tag{13.156}$$

Para representar exactamente los OM ϕ_i, las funciones de base χ_s deberían formar una serie completa, lo que requiere un número infinito de funciones de base. En la práctica, tenemos que usar un número finito, b, de funciones de base. Si b es suficientemente grande y las funciones χ se eligen bien, se puede representar los OM con un error despreciable. Para evitar confusión, emplearemos las letras r, s, t, u para designar las funciones de base χ, y las letras i, j, k, l para designar los OM ϕ. (A menudo se emplean las letras griegas μ, ν, λ, σ para designar las funciones de base.)

La substitución del desarrollo (13.156) en las ecuaciones de Hartree-Fock (13.148) da

$$\sum_s c_{si}\hat{F}\chi_s = \varepsilon_i \sum_s c_{si}\chi_s$$

La multiplicación por χ_r^* y la integración dan

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \qquad r = 1, 2, ..., b \tag{13.157}$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r|\hat{F}|\chi_s\rangle, \qquad S_{rs} = \langle \chi_r|\chi_s\rangle \tag{13.158}$$

Las ecuaciones (13.157) forman una serie de b ecuaciones homogéneas lineales simultáneas en las b incógnitas c_{si}, $s = 1,2,\ldots,b$, que describen a los OM ϕ_i de (13.156). Para una solución no trivial, debemos tener

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \tag{13.159}$$

Ésta es una ecuación secular cuyas raíces dan las energías orbitales, ε_i. ***Las ecuaciones de (Hartree-Fock-) Roothaan*** (13.157) se deben resolver por un proceso iterativo, ya que las integrales F_{rs} dependen de los orbitales ϕ_i (a través de la dependencia de $\hat{F}$ con ϕ_i), que a su vez dependen de los coeficientes c_{si}, que son las incógnitas.

Comenzamos eligiendo para los OM ocupados expresiones como combinaciones lineales de las funciones de base, tal como en (13.156). Esta serie inicial de OM se emplea para calcular el operador de Fock $\hat{F}$ a partir de (13.149) a (13.152). Se calculan los elementos de matriz (13.158), y se resuelve la ecuación secular (13.159) para dar un conjunto inicial de ε_i. Estas ε_i se usan para resolver (13.157) y obtener un conjunto mejorado de coeficientes, dando un conjunto de OM mejorado, que se emplea, entonces, para calcular un $\hat{F}$ mejorado, y así sucesivamente. Se continúa hasta que de un ciclo al siguiente no se obtiene ninguna mejora en los coeficientes y energías de los OM. Los cálculos se efectúan empleando un computador. (La forma más eficiente de resolver las ecuaciones de Roothaan es emplear métodos del álgebra matricial; *véase* la última parte de esta sección.)

Vamos a considerar las funciones de base empleadas. Generalmente, cada OM se escribe como combinación lineal de funciones monoelectrónicas (orbitales) centradas en cada átomo. Para

moléculas diatómicas, se pueden usar para los OA funciones de Slater [Ecuación (11.14)]. Para tener un conjunto de funciones de base de OA completo, son precisos un número infinito de orbitales de Slater, pero la verdadera función de onda molecular de Hartree-Fock se puede aproximar muy fielmente con un número de orbitales de Slater cuidadosamente elegidos razonablemente pequeño. Una ***base mínima*** para un cálculo SCF molecular consta de una función de base simple para cada OA de capa interna y cada OA de la capa de valencia de cada átomo. Una base ***extendida*** es una base que es mayor que la base mínima. Los cálculos SCF con bases mínimas son más fáciles que los cálculos con bases extendidas, pero estos últimos son considerablemente más precisos.

Hemos empleado los términos función de onda SCF y función de onda Hartree-Fock como intercambiables. En la práctica, el término *función de onda SCF* se aplica a cualquier función de onda obtenida por solución iterativa de las ecuaciones de Roothaan, sea o no la base lo suficientemente grande como para dar, realmente, una aproximación precisa de la función de onda Hartree-Fock. Solamente hay una función de onda Hartree-Fock verdadera, que es la mejor función de onda posible que se puede escribir como un determinante de Slater de espín-orbitales. Algunos de los cálculos con base extendida se aproximan mucho a la verdadera función de onda Hartree-Fock; tales funciones reciben el nombre de "funciones de onda casi Hartree-Fock" o, menos cautelosamente, "funciones de onda Hartree-Fock."

Los elementos de matriz de Fock. Para resolver las ecuaciones de Roothaan (13.157), primero debemos expresar los ***elementos de matriz de Fock*** (integrales) F_{rs} en términos de las funciones de base χ. El operador de Fock $\hat{F}$ viene dado por (13.149), y

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1)|\hat{F}(1)|\chi_s(1)\rangle = \langle \chi_r(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\chi_s(1)\rangle + \sum_{n=1}^{n/2}[2\langle \chi_r(1)|\hat{J}_j(1)\chi_s(1)\rangle - \langle \chi_r(1)|\hat{K}_j(1)\chi_s(1)\rangle] \quad (13.160)$$

Reemplazando f por χ en (13.151), y usando a continuación (13.156) tenemos

$$\hat{J}_j(1)\chi_s(1) = \chi_s(1)\int \frac{\phi_j^*(2)\phi_j(2)}{r_{12}}dv_2 = \chi_s(1)\sum_t\sum_u c_{tj}^* c_{uj}\int \frac{\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_2$$

La multiplicación por $\chi_r^*(1)$ y la integración sobre las coordenadas del electrón 1, da

$$\langle \chi_r(1)|\hat{J}_j\chi_s(1)\rangle = \sum_t\sum_u c_{tj}^* c_{uj}\iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_1 dv_2$$

$$\langle \chi_r(1)|\hat{J}_j\chi_s(1)\rangle = \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^* c_{uj}(rs|tu) \quad (13.161)$$

donde la ***integral de repulsión bielectrónica*** se define como

$$(rs|tu) \equiv \iint \frac{\chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)}{r_{12}}dv_1 dv_2 \quad \mathbf{(13.162)^*}$$

La notación más ampliamente usada para (13.162) no se debe interpretar equivocadamente como una integral de solapamiento. Se emplean otras notaciones, algunas contradictorias, para las integrales de repulsión electrónica, de forma que siempre es deseable comprobar la definición del autor.

De forma similar, reemplazando f por χ en (13.152), se obtiene (Problema 13.46)

$$\langle\chi_r(1)|\hat{K}_j\chi_s(1)\rangle = \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} c_{tj}^* c_{uj}(rs|tu) \tag{13.163}$$

Substituyendo (13.163) y (13.161) en (13.160), y cambiando el orden en la suma, obtenemos la expresión deseada para F_{rs} en términos de integrales de las funciones de base χ:

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b}\sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}[2(rs|tu) - (ru|ts)]$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} P_{tu}[(rs|tu) - \tfrac{1}{2}(ru|ts)] \tag{13.164}$$

$$P_{tu} \equiv 2\sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \qquad t = 1, 2, ..., b, \qquad u = 1, 2, ..., b \tag{13.165}$$

$$H_{rs}^{\text{core}} \equiv \langle\chi_r(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\chi_s(1)\rangle$$

Las cantidades P_{tu} se llaman ***elementos de la matriz densidad*** o *carga*, o *elementos de la matriz orden de enlace*. [Algunos investigadores usan la definición $P_{ut} \equiv 2\sum_j c_{tj}^* c_{uj}$.] La substitución del desarrollo (13.156) en (13.130) para la densidad de probabilidad electrónica ρ, da, para una molécula de capa cerrada:

$$\rho = 2\sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^*\phi_j = 2\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b}\sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj}\chi_r^*\chi_s = \sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b} P_{rs}\chi_r^*\chi_s \tag{13.166}$$

Para expresar la energía Hartree-Fock en términos de integrales de las funciones de base χ, primero resolvemos (13.154) para $\sum_i\sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$, y luego substituimos el resultado en (13.155) para obtener

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + V_{NN}$$

Tenemos, usando el desarrollo (13.156),

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle\phi_i|\hat{H}^{\text{core}}|\phi_i\rangle = \sum_r\sum_s c_{ri}^* c_{si}\langle\chi_r|\hat{H}^{\text{core}}|\chi_s\rangle = \sum_r\sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}}$$

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \sum_r\sum_s\sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN}$$

$$E_{\text{HF}} = \sum_{i=1}^{n/2} \varepsilon_i + \frac{1}{2}\sum_r^{b}\sum_s^{b} P_{rs}H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN} \tag{13.167}$$

Es útil una expresión alternativa para E_{HF}. La multiplicación de $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ [Ecuación (13.148)] por ϕ_i^* y la integración, dan $\varepsilon_i = \langle\phi_i|\hat{F}\phi_i\rangle$. La substitución de $\phi_i = \sum_{s=1}^{b} c_{si}\chi_s$ [Ecuación (13.156)] da $\varepsilon_i = \sum_r\sum_s c_{ri}^* c_{si}\langle\chi_r|\hat{F}|\chi_s\rangle = \sum_r\sum_s c_{ri}^* c_{si}F_{rs}$. La primera suma en (13.167) se transforma en $\sum_i \varepsilon_i = \sum_r\sum_s\sum_i c_{ri}^* c_{si}F_{rs} = \frac{1}{2}\sum_r\sum_s P_{rs}F_{rs}$, donde se ha usado la definición (13.165) de P_{rs}. La Ecuación (13.167) se transforma en

$$E_{\text{HF}} = \frac{1}{2}\sum_{r=1}^{b}\sum_{s=1}^{b} P_{rs}(F_{rs} + H_{rs}^{\text{core}}) + V_{NN} \tag{13.168}$$

que expresa E_{HF} de una molécula de capa cerrada en términos de elementos de las matrices densidad, de Fock, y del Hamiltoniano de core, calculados con las funciones de base χ_r.

EJEMPLO Efectúe un cálculo SCF para el estado fundamental del helio usando una base de dos STO $1s$ con exponentes orbitales $\zeta_1 = 1.45$ y $\zeta_2 - 2.91$. [Se ha encontrado, por prueba y error, que éstos son los valores óptimos de ζ para usar en esta base; *véase* C. Roetti y E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974).]

A partir de (11.14), las funciones de base normalizadas son (en unidades atómicas)

$$\chi_1 = 2\zeta_1^{3/2} e^{-\zeta_1 r} Y_0^0, \qquad \chi_2 = 2\zeta_2^{3/2} e^{\ \zeta_2 r} Y_0^0, \qquad \zeta = 1.45, \qquad \zeta_2 = 2.91 \tag{13.169}$$

Para resolver las ecuaciones de Roothaan (13.157), necesitamos las integrales F_{rs} y S_{rs}. Las integrales de solapamiento S_{rs} son

$$S_{11} = \langle\chi_1|\chi_1\rangle = 1, \qquad S_{22} = \langle\chi_2|\chi_2\rangle = 1$$

$$S_{12} - S_{21} = \langle\chi_1|\chi_2\rangle = 4\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{3/2} \int_0^\infty e^{-(\zeta_1+\zeta_2)r} r^2 dr = \frac{8\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{3/2}}{(\zeta_1+\zeta_2)^3} = 0.8366$$

donde se ha usado la integral (A.7) del Apéndice.

Las integrales F_{rs} vienen dadas por (13.164), y dependen de H_{rs}^{core}, P_{tu} y $(rs|tu)$. A partir de (13.150), $H^{\text{core}} = \frac{1}{2}\nabla^2 - 2/r = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \zeta/r + \zeta - 2)/r$. Las integrales H_{rs}^{core} se evaluan del mismo modo que se empleó con integrales similares, en el tratamiento de variaciones del He, en la Sección 9.4. Encontramos (Problema 13.49)

$$H_{11}^{\text{core}} = \langle\chi_1|\hat{H}^{\text{core}}|\chi_1\rangle = -\tfrac{1}{2}\zeta_1^2 + (\zeta_1 - 2)\zeta_1 = \tfrac{1}{2}\zeta_1^2 - 2\zeta_1 = \ \ 1.8488$$

$$H_{22}^{\text{core}} = \tfrac{1}{2}\zeta_2^2 - 2\zeta_2 = -1.5860$$

$$H_{12}^{\text{core}} = H_{21}^{\text{core}} = \langle\chi_1|\hat{H}^{\text{core}}|\chi_2\rangle = -\tfrac{1}{2}\zeta_2^2 S_{12} + \frac{4(\zeta_2-2)\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{3/2}}{(\zeta_1+\zeta_2)^2}$$

$$= \frac{\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{3/2}(4\zeta_1\zeta_2 - 8\zeta_1 - 8\zeta_2)}{(\zeta_1+\zeta_2)^3} = -1.8826$$

Muchas de las integrales de repulsión electrónica $(rs|tu)$ son iguales entre sí. Para funciones de base reales, se puede demostrar que (Problema 13.50)

$$(rs|tu) = (sr|tu) = (rs|ut) = (sr|ut) = (tu|rs) = (ut|rs) = (tu|sr) = (ut|sr) \tag{13.170}$$

Las integrales de repulsión electrónica se evaluan usando el desarrollo $1/r_{12}$ (9.53). Encontramos (*véase* Ecuación (9.55) y Problema 13.51]

$$(11|11) = \tfrac{5}{8}\zeta_1 = 0.9062, \qquad (22|22) = \tfrac{5}{8}\zeta_2 = 1.8188$$

$$(11|22) = (22|11) = (\zeta_1^4\zeta_2 + 4\zeta_1^3\zeta_2^2 + \zeta_1\zeta_2^4 + 4\zeta_1^2\zeta_2^3)/(\zeta_1+\zeta_2)^4 = 1.1826$$

$$(12|12) = (21|12) = (12|21) = (21|21) = 20\zeta_1^3\zeta_2^3/(\zeta_1+\zeta_2)^5 = 0.9536$$

$$(11|12) = (11|21) = (12|11) = (21|11) = \frac{16\zeta_1^{9/2}\zeta_2^{3/2}}{(3\zeta_1+\zeta_2)^4}\left[\frac{12\zeta_1+8\zeta_2}{(\zeta_1+\zeta_2)^2} + \frac{9\zeta_1+\zeta_2}{2\zeta_1^2}\right] = 0.9033$$

$$(12|22) = (22|12) = (21|22) = (22|21) =$$

$$= \text{la expresión } (11|12) \text{ con 1 y 2 intercambiados} = 1.2980$$

Para comenzar el cálculo, precisamos una elección inicial de los coeficientes del desarrollo OA del estado fundamental c_{si} en (13.156), de forma que podamos tener una estimación inicial de los elementos matriz densidad P_{tu} en (13.164). Vimos en la Sección 9.4 que el exponente orbital óptimo para el OA del helio que consta de un STO $1s$ es $\frac{27}{16} = 1.6875$. Ya que el exponente orbital ζ_1 está mucho más próximo a

1.6875 que el ζ_2, esperamos que el coeficiente de χ_1 en $\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2$ será sustancialmente mayor que el coeficiente de χ_2. Tomemos como elección inicial $c_{11}/c_{21} \approx 2$. [Un método más general para hacer la elección inicial de los coeficientes c_{si} es despreciar las integrales de repulsión electrónica en (13.164) y aproximar F_{rs} en la ecuación secular (13.159) por H_{rs}^{core} ($F_{rs} \approx H_{rs}^{\text{core}}$); entonces resolvemos (13.159) y (13.157). Esto nos daría $c_{11}/c_{21} \approx 1.5$ (Problema 13.52).] La condición de normalización $\int |\phi_1|^2 d\tau = 1$ da para los coeficientes reales (Problema 13.54)

$$c_{21} = (1 + k^2 + 2kS_{12})^{-1/2}, \quad \text{donde} \quad k \equiv c_{11}/c_{21} \tag{13.171}$$

Substituyendo $k = 2$ y $S_{12} = 0.8366$, da $c_{21} \approx 0.3461$ y $c_{11} \approx 2c_{21} = 0.6922$.

Con $n = 2$ y $b = 2$, la Ecuación (13.165) da

$$P_{11} = 2c_{11}^*c_{11}, \qquad P_{12} = 2c_{11}^*c_{21}, \qquad P_{21} = P_{12}^*, \qquad P_{22} = 2c_{21}^*c_{21} \tag{13.172}$$

La elección inicial $c_{11} \approx 0.6922$, $c_{21} \approx 0.3461$ da como elementos de la matriz densidad iniciales

$$P_{11} \approx 0.9583, \qquad P_{12} = P_{21} \approx 0.4791, \qquad P_{22} \approx 0.2396$$

Los elementos de matriz de Fock se encuentran a partir de (13.164) con $b = 2$. Usando (13.170) y $P_{12} = P_{21}$ para funciones reales, obtenemos (Problema 13.53a)

$$\begin{aligned}
F_{11} &= H_{11}^{\text{core}} + \tfrac{1}{2}P_{11}(11|11) + P_{12}(11|12) + P_{22}[(11|22) - \tfrac{1}{2}(12|21)] \\
F_{12} = F_{21} &= H_{12}^{\text{core}} + \tfrac{1}{2}P_{11}(12|11) + P_{12}[\tfrac{3}{2}(12|12) - \tfrac{1}{2}(11|22)] + \tfrac{1}{2}P_{22}(12|22) \\
F_{22} &= H_{22}^{\text{core}} + P_{11}[(22|11) - \tfrac{1}{2}(21|12)] + P_{12}(22|12) + \tfrac{1}{2}P_{22}(22|22)
\end{aligned}$$

La substitución de los valores de las integrales H_{rs}^{core} y $(rs|tu)$, relacionadas previamente, da (Problema (13.53b)

$$F_{11} = 1.8488 + 0.4531P_{11} + 0.9033P_{12} + 0.7058P_{22} \tag{13.173}$$
$$F_{12} = F_{21} = -1.8826 + 0.4516_5P_{11} + 0.8391P_{12} + 0.6490P_{22} \tag{13.174}$$
$$F_{22} = -1.5860 + 0.7058P_{11} + 1.2980P_{12} + 0.9094P_{22} \tag{13.175}$$

La substitución de los valores elegidos como iniciales para P_{tu} en (13.173) a (13.175) da como estimación inicial de F_{rs}

$$F_{11} \approx -0.813, \qquad F_{12} = F_{21} \approx -0.892, \qquad F_{22} \approx -0.070$$

La estimación inicial de la ecuación secular $\det(F_{rs} - S_{rs}\varepsilon_i) = 0$, es

$$\begin{vmatrix} -0.813 - \varepsilon_i & -0.892 - 0.8366\varepsilon_i \\ -0.892 - 0.8366\varepsilon_i & -0.070 - \varepsilon_i \end{vmatrix} \approx 0$$

$$0.3001\varepsilon_i^2 - 0.609_5\varepsilon_i - 0.739 \approx 0$$

$$\varepsilon_1 \approx -0.854, \qquad \varepsilon_2 \approx 2.885$$

La substitución de la raíz más baja, ε_1, en la ecuación de Roothaan (13.157), con $r = 2$, da

$$c_{11}(F_{21} - \varepsilon_1 S_{21}) + c_{21}(F_{22} - \varepsilon_1 S_{22}) \approx 0$$

$$-0.177_5c_{11} + 0.784c_{21} \approx 0$$

$$c_{11}/c_{21} \approx 4.42$$

La substitución de $k = 4.42$ y $S_{12} = 0.8366$ en la condición de normalización (13.171) da

$$c_{21} \approx 0.189, \qquad c_{11} = kc_{21} \approx 0.836$$

La substitución de estos coeficientes mejorados en (13.175) da como elementos matriz densidad mejorados

$$P_{11} \approx 1.398, \qquad P_{12} = P_{21} \approx 0.316, \qquad P_{22} \approx 0.071$$

La substitución de estos P_{tu} mejorados en (13.173) a (13.175) da como valores de F_{rs} mejorados

$$F_{11} \approx -0.880, \qquad F_{12} = F_{21} \approx -0.940, \qquad F_{22} \approx -0.124_6$$

La ecuación secular mejorada es

$$\begin{vmatrix} -0.880 - \varepsilon_i & -0.940 - 0.8366\varepsilon_i \\ -0.940 - 0.8366\varepsilon_i & -0.124_6 - \varepsilon_i \end{vmatrix} \approx 0$$

$$\varepsilon_1 \approx -0.918, \qquad \varepsilon_2 \approx 2.810$$

El valor mejorado de ε_1 da $c_{11}/c_{21} = 4.61$, y

$$c_{11} \approx 0.842, \qquad c_{21} \approx 0.183$$

Otro ciclo de cálculo da (Problema 13.55)

$$P_{11} = 1.418, \qquad P_{12} = P_{21} = 0.308, \qquad P_{22} = 0.067$$

$$F_{11} = -0.881, \qquad F_{12} = F_{21} = -0.940, \qquad F_{22} - -0.124_5 \tag{13.176}$$

$$\varepsilon_1 = -0.918, \qquad \varepsilon_2 = 2.809 \tag{13.177}$$

$$c_{11} - 0.842, \qquad c_{21} = 0.183$$

Estas últimas c son las mismas que las del ciclo previo, de forma que el cálculo ha convergido, con lo que hemos terminado. El OA SCF del estado fundamental del He para esta base es

$$\phi_1 = 0.842\chi_1 + 0.183\chi_2$$

La energía SCF se obtiene a partir de (13.167) con $n = 2$ y $b = 2$, como

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= -0.918 + \tfrac{1}{2}[1.418(-1.8488) + 2(0.308)(-1.8826) + 0.067(-1.5860)] + 0 \\ &= -2.862 \text{ hartrees} = -77.9 \text{ eV} \end{aligned}$$

Un cálculo más preciso con $\zeta_1 = 1.45363$ y $\zeta_2 = 2.91093$ da una energía de -2.8616726 hartrees, comparable a la energía en el límite de Hartree-Fock, -2.8616799 hartrees, obtenida con una base de cinco funciones [C.Roetti y E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974)].

Forma matricial de las ecuaciones de Roothaan. Las ecuaciones de Roothaan se resuelven más eficientemente empleando métodos matriciales. Las ecuaciones de Roothaan (13.157) son

$$\sum_{s=1}^{b} F_{rs}c_{si} = \sum_{s=1}^{b} S_{rs}c_{si}\varepsilon_i, \qquad r = 1, 2, ..., b$$

Los coeficientes c_{si} relacionan los OM ϕ_i con las funciones de base χ_s de acuerdo con $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$. Sea $\mathbf{C}$ una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son los coeficientes c_{si}. Sea $\mathbf{F}$ una matriz cuadrada de orden b cuyos elementos son $F_{rs} = \langle\chi_r|\hat{F}|\chi_s\rangle$. Sea $\mathbf{S}$ una matriz cuadrada cuyos elementos son $S_{rs} = \langle\chi_r|\chi_s\rangle$. Sea ε una matriz cuadrada diagonal cuyos elementos de la diagonal son las energías orbitales $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_b$, de forma que los elementos de ε son $\varepsilon_{mi} = \delta_{mi}\varepsilon_i$, donde δ_{mi} es la delta de Kronecker.

El uso de la regla de multiplicación de matrices (7.106) nos da el elemento (s,i)-ésimo del producto matricial $\mathbf{C}\varepsilon$ como $(\mathbf{C}\varepsilon)_{si} = \sum_m c_{sm}\varepsilon_{mi} = \sum_m c_{sm}\delta_{mi}\varepsilon_i = c_{si}\varepsilon_i$. Por tanto, las ecuaciones de Roothaan se pueden escribir como

$$\sum_{s=1}^{b} F_{rs}c_{si} = \sum_{s=1}^{b} S_{rs}(\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon})_{si} \tag{13.178}$$

A partir de la regla de multiplicación de matrices, el primer miembro de (13.178) es el elemento (r, i)-ésimo de **FC**, y el segundo miembro es el elemento (r, i)-ésimo de $\mathbf{S}(\mathbf{C}\varepsilon)$. Ya que el elemento general de **FC** es igual al elemento general de $\mathbf{SC}\varepsilon$, estas dos matrices son iguales:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \tag{13.179}$$

Ésta es la forma matricial de las ecuaciones de Roothaan.

El conjunto de funciones de base χ_i, utilizado para desarrollar los OM no es un conjunto ortogonal. Sin embargo, se puede emplear el procedimiento de Schmidt, o algún otro procedimiento, para formar combinaciones lineales de las funciones de base que den un nuevo conjunto de funciones de base χ'_s que sea ortonormal: $\chi'_s = \sum_t a_{ts}\chi_t$ y $S'_{rs} = \langle\chi'_r|\chi'_s\rangle = \delta_{rs}$. (*Véanse* Problemas 8.49 y 8.50, y *Szabo y Ostlund*, Sección 3, 4, 5, para detalles del procedimiento de ortogonalización.) Con esta base ortonormal, la matriz de solapamiento es una matriz unidad, y las ecuaciones de Roothaan (13.179) tienen la forma más simple:

$$\mathbf{F'C'} = \mathbf{C'}\varepsilon \tag{13.180}$$

donde $F'_{rs} = \langle\chi'_r|\hat{F}|\chi'_s\rangle$, y $\mathbf{C'}$ es la matriz de los coeficientes que relaciona los OM ϕ_i con las funciones de base ortonormales: $\phi_i = \sum_s c'_{si}\chi'_s$. Se demostró en el Problema 8.49c que las matrices **F** y **F'** y las matrices **C** y **C'** están relacionadas por

$$\mathbf{F'} = \mathbf{A}^\dagger\mathbf{FA} \qquad \text{y} \qquad \mathbf{C} = \mathbf{AC'}$$

donde **A** es la matriz de coeficientes a_{ts} en $\chi'_s = \sum_t a_{ts}\chi_t$, de forma que fácilmente podemos calcular **F'** a partir de **F**, y **C** a partir de **C'**. [**H** en el Problema 8.49 se corresponde con **F** en (13.179).]

La ecuación matricial (13.180) tiene la misma forma que la Ecuación (8.88), que es **HC=CW**, donde **C** y **W** [definida por (8.87)] son las matrices de vectores propios y de valores propios, respectivamente, de **H**. Así, las energías orbitales ε_i son los valores propios de la matriz de Fock **F'**, y cada columna de **C'** es un vector propio de **F'**. Debido a que el operador de Fock $\hat{F}$ es hermítico, la matriz de Fock **F'** es hermítica. Como se ha hecho notar en el párrafo que precede a la Ecuación (8.95), la matriz de vectores propios **C'** de la matriz hermítica **F'** se puede elegir que sea unitaria, significando que su inversa es igual a su conjugada transpuesta [Ecuación (8.93)] $\mathbf{C'}^{-1} = \mathbf{C'}^\dagger$. (Con una matriz de coeficientes unitaria **C'**, los OM ϕ_i son ortonormales; *véase* Problema 13.59.) La multiplicación por la izquierda de (13.180) por $\mathbf{C'}^{-1} = \mathbf{C'}^\dagger$ da [*véanse* Ecuaciones (8.89) y (8.95)]

$$\mathbf{C'}^\dagger\mathbf{F'C'} = \varepsilon \tag{13.181}$$

que tiene la misma forma que la Ecuación (8.95).

El siguiente procedimiento es el comúnmente usado para hacer un cálculo SCF para una geometría molecular específica.

1. Elegir la base χ_s.

2. Evaluar las integrales H_{rs}^{core}, S_{rs} y $(rs|tu)$.

3. Usar las integrales de solapamiento S_{rs} y un procedimiento de ortogonalización para calcular la matriz **A** de coeficientes a_{ts} que permiten producir las funciones de base ortonormales $\chi'_s = \sum_t a_{ts}\chi_t$.

4. Efectuar la elección inicial para los coeficientes c_{si} en los OM $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$. A partir de los valores iniciales de los coeficientes, calcular la matriz densidad $\mathbf{P}$ en (13.165).

5. Usar (13.164) para calcular una estimación de los elementos de la matriz de Fock, F_{rs}, a partir de $\mathbf{P}$ y las integrales $(rs|tu)$ y H_{rs}^{core}.

6. Calcular la matriz $\mathbf{F}'$ usando $\mathbf{F}' = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{A}$.

7. Usar un método de diagonalización de matrices (Sección 8.6) para encontrar las matrices de valores propios y vectores propios $\boldsymbol{\varepsilon}$ y $\mathbf{C}'$ de $\mathbf{F}'$.

8. Calcular la matriz de coeficientes $\mathbf{C} = \mathbf{A}\mathbf{C}'$.

9. Calcular una estimación mejorada de la matriz densidad a partir de $\mathbf{C}$, usando $\mathbf{P} = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger$, que es la forma matricial de (13.165) (Problema 13.47c).

10. Comparar $\mathbf{P}$ mejorada con la estimación precedente de $\mathbf{P}$. Si todos los elementos de matriz difieren entre sí en cantidades despreciables, el cálculo ha alcanzado la convergencia, y se emplea la función de onda que ha alcanzado la convergencia para calcular las propiedades moleculares. Si el cálculo no ha alcanzado la convergencia, se vuelve al paso (5) para calcular una matriz $\mathbf{F}$ mejorada a partir de la matriz $\mathbf{P}$ actual, y se procede con las etapas subsiguientes.

Una forma de comenzar los cálculos SCF es estimar inicialmente los elementos de la matriz de Fock mediante $F_{rs} \approx H_{rs}^{\text{core}}$, que significa despreciar la doble suma en (13.164). Esto proporciona una estimación muy tosca. Mas comúnmente, los cálculos SCF ab initio obtienen la estimación inicial de la matriz densidad haciendo un cálculo semiempírico en la molécula (Sección 16.5); los cálculos semiempíricos son mucho más rápidos que los cálculos ab initio. Todavía hay otra posibilidad y es construir una estimación para la matriz $\mathbf{P}$ usando las matrices densidad para los átomos que componen la molécula. Para encontrar la geometría de equilibrio de una molécula, se efectúa una serie de cálculos SCF para muchas geometrías (*véase* Sección 15.11). Para el segundo y posteriores cálculos SCF de la serie, se toma como estimación inicial de $\mathbf{P}$, la $\mathbf{P}$ para la función de onda SCF de una gometría próxima.

13.17 FUNCIONES DE ONDA SCF PARA MOLÉCULAS DIATÓMICAS

Esta sección presenta algunos ejemplos de funciones de onda SCF para moléculas diatómicas. (Para un resumen de los cálculos SCF para moléculas diatómicas, *véase* Mulliken y Ermler, *Diatomic Molecules*.) Ransil calculó funciones de onda SCF usando una base mínima, para varias moléculas diatómicas ligeras [B.J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960)]. Como ejemplo, los OM SCF para el estado fundamental del Li_2 [configuración OM $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2$] en $R = R_e$, son

$$\begin{aligned}
1\sigma_g &= 0.706(1s_a + 1s_b) + 0.009(2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) + 0.0003(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \\
1\sigma_u &= 0.709(1s_a - 1s_b) + 0.021(2s_{\perp a} - 2s_{\perp b}) + 0.003(2p\sigma_a - 2p\sigma_b) \qquad (13.182) \\
2\sigma_g &= -0.059(1s_a + 1s_b) + 0.523(2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) + 0.114(2p\sigma_a + 2p\sigma_b)
\end{aligned}$$

Las funciones OA en estas ecuaciones son STO, excepto para $2s_\perp$. Un OA $2s$ tipo Slater no tiene nodos radiales, y no es ortogonal a un STO $1s$. El OA Hartree-Fock $2s$ tiene un nodo radial $(n - l - 1 = 1)$, y es ortogonal al OA $1s$. Podemos formar un orbital $2s$ ortogonalizado, con el número apropiado de nodos, tomando las siguientes combinaciones lineales normalizadas de STO $1s$ y $2s$ del mismo átomo (ortogonalización de Schmidt):

$$2s_{\perp} = (1 - S^2)^{-1/2}(2s - S \cdot 1s) \tag{13.183}$$

donde S es la integral de solapamiento $\langle 1s|2s\rangle$. Ransil expresó los orbitales del Li_2 usando los STO $2s$ (no ortogonales), pero ya que la función ortogonalizada $2s_{\perp}$ da una mejor representación de los OA $2s$, se han reescrito los orbitales usando $2s_{\perp}$. Esto cambia los coeficientes del $1s$ y del $2s$, pero el orbital permanece, desde luego, inalterado; *véase* Problema 13.60. La notación $2p\sigma$ para un OA, indica que el orbital p apunta según el eje molecular (z); esto es, un OA $2p\sigma$ es un OA $2p_z$. (Los OA $2p_x$ y $2p_y$ se llaman OA $2p\pi$.) Los exponentes orbitales óptimos para los orbitales en (13.182) son $\zeta_{1s} = 2.689$, $\zeta_{2s} = 0.634$, y $\zeta_{2p\sigma} = 0.761$. Ya que se han usado como funciones de base seis OA, las ecuaciones de Roothaan dan lugar a aproximaciones para los seis OM más bajos del estado fundamental del Li_2; solamente tres de estos OM estarán ocupados. Las expresiones para los otros tres se pueden encontrar en la publicación de Ransil.

Nuestras expresiones simples previas para estos OM fueron

$$1\sigma_g = \sigma_g 1s = 2^{-1/2}(1s_a + 1s_b)$$

$$1\sigma_u = \sigma_u^* 1s = 2^{-1/2}(1s_a - 1s_b)$$

$$2\sigma_g = \sigma_g 2s = 2^{-1/2}(2s_a + 2s_b)$$

La comparación de éstas con (13.182) muestra que las funciones CLOA simples son unas primeras aproximaciones razonables a la base mínima OM SCF. La aproximación es mejor para los OM $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$, mientras que los OM $2\sigma_g$ tienen una contribución sustancial del OA $2p\sigma$, además de las contribuciones de los OA $2s$. Por esta razón es, preferible la notación de la tercera columna de la Tabla 13.1 (Sección 13.7) a la notación OM de átomos separados. Es de esperar una cantidad substancial de hibridación de $2s - 2p\sigma$, ya que los OA $2s$ y $2p$ tienen energías muy próximas [*véase* Ecuación (9.27)]; la hibridación permite la polarización de los OA $2s$ cuando se forma la molécula.

Comparemos el OM $3\sigma_g$ del estado fundamental del F_2 en R_e, calculado por Ransil, usando una base mínima, con el calculado por Wahl usando una base extendida [A.C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2600 (1964)]:

$$3\sigma_{g,\min} = 0.038(1s_a + 1s_b) - 0.184(2s_a + 2s_b) + 0.648(2p\sigma_a + 2p\sigma_b)$$

$$\zeta_{1s} = 8.65, \qquad \zeta_{2s} = 2.58, \qquad \zeta_{2p\sigma} = 2.49$$

$$\begin{aligned} 3\sigma_{g,\text{ext}} = {} & 0.048(1s_a + 1s_b) + 0.003(1s_a' + 1s_b') - 0.257(2s_a + 2s_b) \\ & + 0.582(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) + 0.307(2p\sigma_a' + 2p\sigma_b') + 0.085(2p\sigma_a'' + 2p\sigma_b'') \\ & - 0.056(3s_a + 3s_b) + 0.046(3d\sigma_a + 3d\sigma_b) + 0.014(4f\sigma_a + 4f\sigma_b) \end{aligned}$$

$$\zeta_{1s} = 8.27, \qquad \zeta_{1s'} = 13.17, \qquad \zeta_{2s} = 2.26$$

$$\zeta_{2p\sigma} = 1.85, \qquad \zeta_{2p\sigma'} = 3.27, \qquad \zeta_{2p\sigma''} = 5.86$$

$$\zeta_{3s} = 4.91, \qquad \zeta_{3d\sigma} = 2.44, \qquad \zeta_{4f\sigma} = 2.83$$

Del mismo modo que son necesarios varios STO para obtener una representación precisa de los OA Hartree-Fock (Sección 11.1), es necesario utilizar más de un STO con unas n y l dadas en la combinación lineal de STO para representar precisamente el OM Hartree-Fock. Los OA prima y doble prima en la función de base extendida son STO con diferentes exponentes orbitales. Los OA $3d\sigma$ y $4f\sigma$ son OA con número cuántico $m = 0$; esto es, los OA $3d_0$ y $4f_0$. Las energías totales que se encuentran son -197.877 y -198.768 hartrees para los cálculos minímos y extendidos, respectivamente. La energía experimental del F_2 en R_e es -199.670, de forma que el error para el cálculo mínimo es dos veces el del cálculo extendido. Se considera que el cálculo de base extendida da una función muy próxima a la verdadera función de Hartree-Fock. Por tanto, la energía de correlación del F_2 está en torno a -0.90 hartrees $= -24.5$ eV.

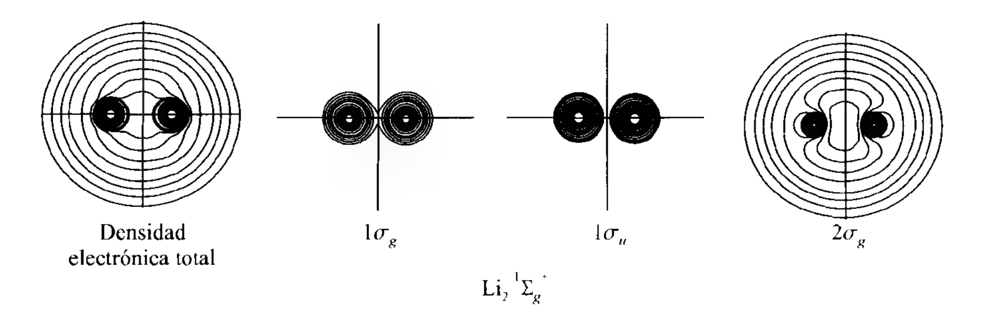


FIGURA 13.20 Contornos de densidad electrónica de OM Hartree-Fock para el estado electrónico fundamental del Li_2 según los calculó Wahl. [A.C. Wahl, *Science*, **151**, 961 (1966); *Scientific American*, Abril 1970, página 54; *Atomic and Molecular Structure* , 4 Wall Charts, McGraw-Hill, 1970.]

Al discutir el H_2^+ y el H_2, vimos como la hibridación (mezcla de los diferentes OA del mismo átomo) mejora las funciones de onda moleculares. Hay una tendencia a pensar que la hibridación solamente se da en ciertas geometrías moleculares. Los cálculos SCF dejan claro que todos los OM están hibridados en alguna extensión. Así, cualquier OM σ de una molécula diatómica es una combinación lineal de OA $1s$, $2s$, $2p_o$, $3s$, $3p_0$ $3d_0$, ... de los átomos separados.

Para ayudar a decidir qué OA contribuyen a un OM diatómico dado, usamos dos reglas. Primera: sólo los OA tipo σ (s, $p\sigma$, $d\sigma$,...) pueden contribuir a un OM σ; solamente los OA tipo π ($p\pi$, $d\pi$,...) pueden contribuir a un OM π; y así sucesivamente. Segunda: sólo los OA de energía razonablemente similar contribuyen sustancialmente a un OM dado. (Como ejemplo, *véanse* los OM de base mínima y extendida citados anteriormente.)

Wahl representó los contornos de los orbitales moleculares casi Hartree-Fock de moléculas diatómicas homonucleares desde el H_2 hasta el F_2. La Figura 13.20 muestra esos contornos para el Li_2.

Desde luego, las funciones de onda Hartree-Fock son solamente aproximaciones a las verdaderas funciones de onda. Es posible probar que la función de onda Hartree-Fock da una aproximación muy buena a la densidad de probabilidad electrónica $\rho(x, y, z)$ para configuraciones nucleares en la región de la configuración de equilibrio. Una propiedad molecular que implica solamente operadores de un electrón se puede expresar como una integral que incluye ρ. Consecuentemente, tales propiedades se calculan con precisión usando funciones de onda Hartree-Fock. Un ejemplo es el momento dipolar molecular [Ecuación (13.144)]. Por ejemplo, el momento dipolar del LiH, calculado con una ψ casi Hartree-Fock es 6.00 D (debyes) [S. Green, *J. Chem. Phys.*, **54**, 827 (1971)], comparable con el valor experimental de 5.83 D (Un debye = 10^{-18} statC cm.) Para el NaCl, los momentos dipolares calculado y experimental son 9.18 D y 9.02 D [R.L. Matcha, *J. Chem. Phys.*, **48**, 335 (1968)]. Un error en torno a 0.2 D es típico en tales cálculos, pero cuando el momento dipolar es pequeño, el porcentaje de error puede ser grande. Un ejemplo extremo es el CO, para el que el momento experimental es 0.11 D con la polaridad C^-O^+, pero el momento casi Hartree-Fock es 0.27 D con la polaridad errónea C^+O^-. Sin embargo, una función de onda de interacción de configuraciones da 0.12 D con la polaridad correcta [S. Green, *J. Chem. Phys.*, **54**, 827 (1971)].

Una debilidad mayor del método Hartree-Fock es su fallo al dar energías de disociación moleculares precisas. Por ejemplo, un cálculo de base extendida [P.E. Cade y col., *J. Chem. Phys*, **44**, 1973 (1966)] da D_e = 5.3 eV para el N_2, lejos del verdadero valor de 9.9 eV. (Para calcular la D_e Hartree-Fock, se resta la energía molecular en el mínimo de la curva Hartree-Fock $U(R)$ de la suma de las energías Hartree-Fock de los átomos separados.) Para el F_2, el verdadero valor D_e es 1.66 eV, mientras que la D_e Hartree-Fock es -1.4 eV. En otras palabras los cálculos Hartree-Fock predicen

que los átomos separados son más estables que la molécula de flúor. Un defecto relacionado de las funciones de onda moleculares Hartree-Fock es que la energía tiende a un límite erróneo cuando $R \to \infty$. Recordemos la discusión sobre lo OM del H_2.

13.18 TRATAMIENTO OM DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES

El tratamiento de las moléculas diatómicas heteronucleares es similar al de las moléculas diatómicas homonucleares. Primeramente vamos a considerar la descripción OM.

Supongamos que los dos átomos tienen números atómicos sólo ligeramente diferentes; un ejemplo es el CO. Podríamos considerar la formación del CO a partir de la molécula isoelectrónica N_2, mediante una transferencia gradual de carga de un núcleo al otro. Durante esta hipotética transferencia, los OM del N_2 original variarían lentamente para dar, finalmente, los OM del CO. Por tanto, es de esperar que los orbitales moleculares del CO se parezcan algo a los del N_2. Para una molécula diatómica heteronuclear, como la de CO, los símbolos usados para los OM son similares a los de las diatómicas homonucleares. Sin embargo, para una diatómica heteronuclear, el Hamiltoniano electrónico (13.5) no es invariante con respecto a la inversión de las coordenadas electrónicas (esto es, $\hat{H}_{\text{el}}$ no conmuta con $\hat{\Pi}$), y se pierde el carácter g ó u de los OM. La correlación entre las designaciones de las subcapas del N_2 y del CO es

N_2	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$3\sigma_u$
CO	1σ	2σ	3σ	4σ	1π	5σ	2π	6σ

Los OM de la misma simetría se numeran en orden creciente de energía. Debido a la ausencia de la propiedad g, u, la numeración de los correspondientes OM homonuclear y heteronuclear difiere. La Figura 13.21 muestra un contorno de los OM $1\pi_{\pm 1}$ del CO determinados por un cálculo SCF de base extendida [W.M. Huo, *J. Chem. Phys.*, **43**, 624 (1965)]. Nótese el parecido con el contorno de la Figura 13.13, que corresponde a los OM $1\pi_{u,\pm 1}$ de una molécula diatómica homonuclear.

La configuración del estado fundamental del CO es $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$, que hay que comparar con la configuración del N_2: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$.

Como en las moléculas diatómicas homonucleares, los OM diatómicos heteronucleares se aproximan mediante combinaciones lineales de orbitales atómicos. Los coeficientes se encuentran resolviendo las ecuaciones de Roothaan (13.157). Por ejemplo, un cálculo SCF con base mínima usando OA de Slater (con exponentes dados por las reglas de Slater), da para los OM 5σ, 1π y 2π del CO, en $R = R_e$ [B.J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**. 245 (1960)]:

$$5\sigma = 0.027(1s_{\text{C}}) + 0.011(1s_{\text{O}}) + 0.739(2s_{\perp\text{C}}) + 0.036(2s_{\perp\text{O}})$$
$$-0.566(2p\sigma_{\text{C}}) - 0.438(2p\sigma_{\text{O}})$$
$$1\pi = 0.469(2p\pi_{\text{C}}) + 0.771(2p\pi_{\text{O}}), \qquad 2\pi = 0.922(2p\pi_{\text{C}}) - 0.690(2p\pi_{\text{O}})$$

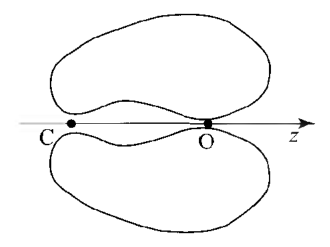


FIGURA 13.21 Sección transversal de un contorno de los OM $1\pi_{\pm 1}$ en el CO.

Las expresiones para los OM π son más simples que para los OM σ, debido a que los OA s y $p\sigma$ no pueden contribuir a los OM π. Por comparación, los correspondientes OM en el N_2 a $R = R_e$ son (Ransil, cita previa):

$$3\sigma_g \quad 0.030(1s_a + 1s_b) + 0.395(2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) - 0.603(2p\sigma_a + 2p\sigma_b)$$

$$1\pi_u = 0.624(2p\pi_a + 2p\pi_b), \quad 1\pi_g = 0.835(2p\pi_a \quad 2p\pi_b)$$

El parecido de los OM del CO y del N_2 es claro. El OM 1σ en el CO es casi el mismo que el OA $1s$ del átomo de oxígeno; el OM 2σ en el CO es, esencialmente, un OA $1s$ del átomo de carbono.

En general, para una molécula diatómica heteronuclear AB, donde los OA de valencia de cada átomo son del tipo s y p, y donde los OA de valencia del A no difieren mucho en energía de los OA de valencia de B, podemos esperar que el patrón de los OM de la capa de valencia formados a partir de los OA s y p de la capa de valencia, mostrado en la Figura 13.17, y dado por

$$\sigma s < \sigma^* s < \pi p < \sigma p < \pi^* p < \sigma^* p$$

se mantenga razonablemente bien. La Figura 13.17 podría modificarse de forma que cada OA de valencia del átomo más electronegativo se situara por debajo del correspondiente OA de valencia del otro átomo.

Cuando las energías de los OA de la capa de valencia de B se sitúan considerablemente por debajo de las de A, los OA de valencia s y $p\sigma$ de B se sitúan por debajo de los OA s de la capa de valencia de A, y esto afecta a los OA que contribuyen a cada OM. Consideremos la molécula de BF, por ejemplo. Un cálculo con base mínima [Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960)] da el OM 1σ como esencialmente $1s_F$, y el OM 2σ como esencialmente $1s_B$. El OM 3σ es predominantemente $2s_F$, con pequeñas aportaciones de $2s_B$, $2p\sigma_B$ y $2p\sigma_F$. El OM 4σ es predominantemente $2p\sigma_F$, con significativas cantidades de $2s_B$ y $2s_F$, y una pequeña cantidad de $2p\sigma_B$; esta distribución es muy diferente de la obtenida para el N_2, en la que el correspondiente OM se forma, predominantemente, a partir de los OA $2s$ de cada N. El OM 1π es una combinación enlazante de $2p\pi_B$ y $2p\pi_F$. El OM 5σ es, predominantemente, $2s_B$, con una contribución substancial de $2p\sigma_B$ y una significativa contribución de $2p\sigma_F$; resultado distinto al del correspondiente OM en el N_2, donde la mayores contribuciones proceden de los OM $2p\sigma$ de cada átomo. El OM 2π es una combinación antienlazante de $2p\pi_B$ y $2p\pi_F$. El OM 6σ tiene importantes contribuciones procedentes de $2p\sigma_B$, $2s_B$, $2s_F$, y $2p\sigma_F$.

Vimos en la Figura 11.2 que los OA $2p_F$ se sitúan por debajo de los OA $2s_B$. Esto origina que los OA $2p\sigma_F$ contribuyan substancialmente a los OM enlazantes más bajos, y que los OA $2s_B$ contribuyan substancialmente a los OM enlazantes más elevados, en comparación con lo que ocurre en el N_2. (Este efecto se da en el CO, aunque con menor extensión. Nótese la contribución substancial del $2s_C$ al OM 5σ; también, el OM 4σ del CO tiene una contribución muy substancial del $2p\sigma_O$.)

Para una molécula diatómica AB, en la que cada átomo tiene OA s y p de la capa de valencia (lo que excluye al H y los elementos de transición), y donde los OA de valencia de A y B difieren ampliamente en energía, podemos esperar que el modelo de los OM de valencia sea $\sigma < \sigma < \pi < \sigma < \pi < \sigma$, pero no es tan fácil averiguar qué OA contribuyen a los diferentes OM, ni tampoco el carácter enlazante o antienlazante de los OM. Rellenando con los electrones de valencia esos OM, podemos hacer una estimación plausible del número de electrones desapareados y del término fundamental de la molécula AB (Problema 13.14).

Los hidruros diatómicos son un caso especial, ya que el H tiene solamente un OA de valencia $1s$. Consideremos el HF como ejemplo. Las configuraciones del estado fundamental de los átomos son $1s$ para el H y $1s^2 2s^2 2p^5$ para el F. Es de esperar que las subcapas llenas $1s$ y $2s$ del F participen poco en el enlace. Los cuatro electrones del flúor $2p\pi$ son no enlazantes (no hay OA de valencia π

sobre el H). El OA $1s$ del hidrógeno y el OA $2p\sigma$ del flúor tienen la misma simetría (σ), y energías bastante similares (Figura 11.2), y una combinación lineal de estos dos OA formará un OM σ para el par de electrones enlazantes:

$$\phi = c_1(1s_{\mathrm{H}}) + c_2(2p\sigma_{\mathrm{F}})$$

donde hemos despreciado las contribuciones de $1s_{\mathrm{F}}$ y $2s_{\mathrm{F}}$ a este OM. Ya que el F es más electronegativo que el H, es de esperar que $c_2 > c_1$. (Además, los OA $1s_{\mathrm{H}}$ y $2p\sigma_{\mathrm{F}}$ forman un OM antienlazante, que está desocupado en el estado fundamental.)

La descripción dada del HF es solamente una aproximación cualitativa elemental. Un cálculo SCF con base mínima, usando orbitales de Slater con exponentes optimizados, da como OM del HF [B.J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960)]

$$1\sigma = 1.000(1s_{\mathrm{F}}) + 0.012(2s_{\perp\mathrm{F}}) + 0.002(2p\sigma_{\mathrm{F}}) - 0.003(1s_H)$$

$$2\sigma = -0.018(1s_{\mathrm{F}}) + 0.914(2s_{\perp\mathrm{F}}) + 0.090(2p\sigma_{\mathrm{F}}) + 0.154(1s_H)$$

$$3\sigma = -0.023(1s_{\mathrm{F}}) - 0.411(2s_{\perp\mathrm{F}}) + 0.711(2p\sigma_{\mathrm{F}}) + 0.516(1s_H)$$

$$1\pi_{+1} = (2p\pi_{+1})_{\mathrm{F}}, \qquad 1\pi_{-1} = (2p\pi_{-1})_{\mathrm{F}}$$

La configuración de OM del estado fundamental del HF es $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$. El OM 1σ es virtualmente idéntico al OA $1s$ del flúor. El OM 2σ está muy próximo al OA $2s$ del flúor. Por simetría, los OM 1π han de ser los mismos que los correspondientes OA π del flúor. El OM enlazante 3σ tiene como mayor contribución la procedente de los OA $2p\sigma$ del flúor y $1s$ del hidrógeno, como cabía esperar tras las explicaciones del párrafo precedente. Sin embargo, hay una contribución substancial a este OM del OA $2s$ del flúor. (Ya que una función $2s$ simple es sólo una aproximación al OA $2s$ del F, no podemos usar este cálculo para decir, exactamente, cuánto cáracter del OA $2s$ tiene el orbital molecular 3σ del HF.)

Para obtener expresiones precisas de los OM es necesario resolver las ecuaciones de Roothaan. Para una discusión cualitativa (pero no cuantitativa), es útil disponer de aproximaciones simples para los OM diatómicos heteronucleares. En la aproximación más simple, tomamos cada OM de valencia de una molécula diatómica heteronuclear como combinación lineal de dos OA, ϕ_a y ϕ_b, uno sobre cada átomo. (Como mostramos al hablar del CO y BF, esta aproximación es, a menudo, bastante imprecisa.) A partir de los dos OA, podemos formar dos OM:

$$c_1\phi_a + c_2\phi_b \quad \text{y} \quad c_1'\phi_a + c_2'\phi_b$$

La falta de simetría en las moléculas diatómicas heteronucleares hace que los coeficientes tengan una magnitud diferente. Los coeficientes se determinan resolviendo la ecuación secular (*véase* Ecuación (13.45)]

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ab} - WS_{ab} & H_{bb} - W \end{vmatrix} = 0$$

$$(H_{aa} - W)(H_{bb} - W) - (H_{ab} - WS_{ab})^2 = 0 \tag{13.184}$$

donde $\hat{H}$ es una especie de Hamiltoniano efectivo monoelectrónico. Supongamos que $H_{aa} > H_{bb}$, y definamos $f(W)$ como el primer miembro de (13.184). La integral de solapamiento S_{ab} es menor que 1 (excepto en $R = 0$). [Una demostración rigurosa se da en *Margenau y Murphy* a continuación de la Ecuación (3.114).] El coeficiente de W^2 en $f(W)$ es $(1 - S_{ab}^2) > 0$; por tanto, $f(\infty) = f(-\infty) = +\infty > 0$. Para $W = H_{aa}$ o H_{bb}, el primer producto en (13.184) se anula; por tanto, $f(H_{aa}) < 0$, y $f(H_{bb}) < 0$. Las raíces de (13.184) se obtienen igualando $f(W)$ a 0; por tanto, por continuidad,

una raíz debe estar entre $+\infty$ y H_{aa}, y la otra entre H_{bb} y $-\infty$. Como consecuencia, la energía orbital de un OM es menor que H_{aa} y H_{bb} (las energías de los dos OA en la molécula; Sección 13.5), y la energía del otro OM es mayor que H_{aa} y que H_{bb}. Se forman un OM enlazante y otro antienlazante a partir de los dos OA. La Figura 13.22 muestra la formación de los OM enlazante y antienlazante a partir de los OA, para los casos homonuclear y heteronuclear. Estas figuras son simplificaciones elementales, ya que un OM dado tiene contribuciones de muchos OA, no solamente de dos.

Los coeficientes c_1 y c_2 en el OM enlazante heteronuclear de la Figura 13.22 son ambos positivos, de forma que aportan carga entre los núcleos. Para el OM antienlazante heteronuclear, los coeficientes de ϕ_a y ϕ_b tienen signos opuestos, lo que causa una disminución de carga entre los núcleos.

13.19 TRATAMIENTO EV DE MOLÉCULAS DIATÓMICAS HETERONUCLEARES

Consideremos las funciones de onda de enlace valencia del estado fundamental del HF. Esperamos que se forme un enlace sencillo por apareamiento del electrón $1s$ del hidrógeno y del electrón sin aparear, $2p\sigma$, del flúor. La función de Heitler-London correspondiente a este apareamiento es [Ecuación (13.119)]

$$\phi_{\text{cov}} = |\cdots 1s_{\text{H}}\overline{2p\sigma_{\text{F}}}| - |\cdots \overline{1s_{\text{H}}}2p\sigma_{\text{F}}| \qquad (13.185)$$

donde los puntos suspensivos sustituyen a $1s_{\text{F}}\overline{1s_{\text{F}}}2s_{\text{F}}\overline{2s_{\text{F}}}2p\pi_{x\text{F}}\overline{2p\pi_{x\text{F}}}2p\pi_{y\text{F}}\overline{2p\pi_{y\text{F}}}$. Esta función es esencialmente covalente, estando los electrones compartidos por los dos átomos. Sin embargo, la electronegatividad del flúor nos lleva a incluir también una contribución de una estructura iónica. Una función de enlace valencia iónica tiene la forma $\phi_a(1)\phi_a(2)$ [Ecuación (13.110)]. La introducción del factor de espín antisimétrico requerido produce como función de enlace valencia para una estructura iónica en el HF :

$$\phi_{\text{ión}} = |\cdots 2p\sigma_{\text{F}}\overline{2p\sigma_{\text{F}}}|$$

La función EV se escribe, entonces, como

$$\phi = c_1\phi_{\text{cov}} + c_2\phi_{\text{ión}} \qquad (13.186)$$

Los valores óptimos de c_1 y c_2 se encuentran por el método de variaciones, lo que da lugar a la habitual ecuación secular. Tenemos "resonancia" iónico-covalente, incluyendo las estructuras H-F y H^+F^-. La verdadera estructura molecular está entre las estructuras covalente e iónica. Se podría

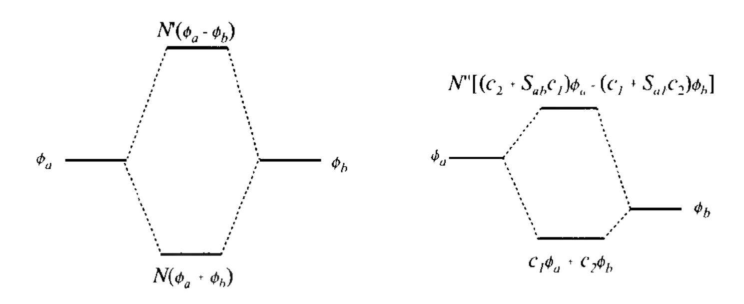


FIGURA 13.22 Formación de OM enlazantes y antienlazantes a partir de OA, en los casos homonuclear y heteronuclear. (*Véase* Problema 13.61.)

incluir en la función de onda un término $c_3|1s_H\overline{1s_H}|$ correspondiente a la estructura iónica H^-F^+, pero solamente contribuiría ligeramente en el HF. Para moléculas menos iónicas, se podrían incluir ambas estructuras iónicas.

Para una molécula altamente iónica, como el NaCl, es de esperar que la función EV tenga $c_2 \gg c_1$. Podría pensarse que el NaCl se disocia dando los iones Na^+ y Cl^-, pero esto no es exacto. El potencial de ionización del Na es de 5.1 eV, mientras que la afinidad del Cl es solamente de 3.6 eV. Por tanto, en fase gaseosa los átomos de Na + Cl en el estado fundamental separados y neutros son más estables que los iones Na^+ + Cl^- separados y en su estado fundamental. (En disolución acuosa, los iones son más estables debido a la energía de hidratación, que hace que los iones sean más estables incluso que la molécula diatómica NaCl.) Si los núcleos se separan lentamente, una molécula en fase gaseosa de NaCl se disocia en átomos neutros. Por tanto, conforme R aumenta partiendo de R_e, la relación c_2/c_1 de (13.186) debe disminuir, llegando a hacerse cero en $R = \infty$. Para valores intermedios de R, la atracción culombiana entre los iones es mayor que la diferencia de 1.5 eV entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica, y la molécula es muy iónica. Para valores de R muy grandes, la atracción culombiana entre los iones es menor que 1.5 eV, y la molécula es muy covalente. Sin embargo, si los núcleos del NaCl se separan muy rápidamente, los electrones no tienen posibilidad de ajustar su función de onda.desde la función de onda iónica a la covalente, y ambos electrones enlazantes se irán con el núcleo de cloro, dando disociación en iones.

El cesio tiene el potencial de ionización más bajo, 3.9 eV. El cloro tiene la afinidad electrónica más elevada, 3.6 eV. (La afinidad del flúor es 3.45 eV.) Así, incluso para el CsCl y el CsF, los átomos neutros separados en el estado fundamental son más estables que los iones separados en el estado fundamental. Hay, sin embargo, casos de moléculas diatómicas en estados excitados que se disocian en iones.

13.20 LA APROXIMACIÓN DEL ELECTRÓN DE VALENCIA

Supongamos que queremos tratar el Cs_2, que tiene 110 electrones. En el método OM, empezaríamos escribiendo un determinante de Slater 110 × 110 de orbitales moleculares. Aproximaríamos los OM por funciones que contuvieran parámetros variacionales, y minimizaríamos la integral variacional. Claramente, el gran número de electrones haría que ésta fuera una tarea enorme. Una forma de simplificar el problema es dividir los electrones en dos grupos: los 108 electrones de ***core*** y los dos electrones $6s$ de ***valencia*** que provocan el enlace. Entonces, intentamos tratar los electrones de valencia separadamente de los de core, tomando la energía molecular como la suma de las energías de los electrones de core y de valencia. Esta aproximación, introducida en 1930, recibe el nombre de ***aproximación del electrón de valencia.***

La aproximación más simple es considerar los electrones de core como cargas puntuales coincidentes con los núcleos. En el caso del Cs_2, esto daría un Hamiltoniano para los dos electrones de valencia, que es idéntico al Hamiltoniano del H_2. Si seguimos adelante y minimizamos la integral variacional para los electrones de valencia del Cs_2, sin restricciones para las funciones de prueba del electrón de valencia, está claro que tendremos un problema. Tal procedimiento causa que los OM de los electrones de valencia "colapsen" al OM $\sigma_g 1s$, ya que los electrones de core se consideran ausentes. Para impedir este colapso, se puede imponer la restricción de que las funciones variacionales usadas para los electrones de valencia sean ortogonales a los orbitales de los electrones de core. Desde luego, la tarea de mantener los orbitales de valencia ortogonales a los orbitales de core significa más trabajo. Una aproximación un poco diferente es eliminar la aproximación de tratar los electrones de core como coincidentes con los núcleos, y tratarlos como una distribución de carga que proporciona una especie de potencial repulsivo efectivo para el movimiento de los electrones de valencia. Esto da lugar a un Hamiltoniano efectivo para los electrones de valencia, que entonces se usa en la integral variacional. La aproximación del electrón de valencia se usa profusamente en

los tratamientos aproximados de moléculas poliatómicas (Capítulo 16).

13.21 FUNCIONES DE ONDA CI

Para superar las deficiencias de la función de onda Hartree-Fock (por ejemplo, comportamiento impropio cuando $R \to \infty$ y valores incorrectos de D_e), se puede introducir la interacción de configuraciones (CI), yendo así más allá de la aproximación de Hartree-Fock. Recordemos (Sección 11.3) que en los cálculos CI moleculares se empieza con un conjunto de funciones de base χ_i, se hace un cálculo SCF para encontrar los OM SCF ocupados y virtuales (desocupados), se usan esos OM para formar funciones de configuración Φ_i (estados), escribiendo la función de onda molecular ψ como combinación lineal $\sum_i b_i \Phi_i$ de las funciones de configuración, y se usa el método de variaciones para encontrar las b_i. En los cálculos de moléculas diatómicas, las funciones de base pueden ser OA del tipo Slater, algunos centrados en uno de los átomos, y el resto sobre el segundo átomo.

El número de OM producidos iguala al número de funciones de base usadas. El tipo de OM producido depende del tipo de funciones de base usadas. Por ejemplo, si incluímos solamente OA s en la base, obtenemos solamente OM σ, y no OM π, δ, ...

Las funciones de configuración en un cálculo CI se clasifican como ***monoexcitadas, doblemente excitadas, triplemente excitadas, ...***, según que se exciten 1, 2, 3,... electrones desde orbitales ocupados hasta orbitales desocupados (virtuales). Por ejemplo, la función de configuración $2^{-1/2}|\sigma_u^* 1s \overline{\sigma_u^* 1s}|$ usada en la Ecuación (13.96), es doblemente excitada (otro término que se emplea, a veces, es ***doblemente substituida***).

En el desarrollo CI $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$, se incluyen solamente funciones de configuración que tienen las mismas propiedades de simetría (valores propios de simetría) que el estado que se aproxima por el desarrollo. [Esto es lo que se desprende del Teorema 3, demostrado en la Sección 7.3.] Por ejemplo, el estado fundamental del H_2 es un estado $^1\Sigma_g^+$, y un cálculo CI del estado fundamental del H_2 solamente incluiría funciones de configuración que corresponden a términos $^1\Sigma_g^+$. Una configuración de electrones $\sigma_g \sigma_u$ tiene estados de paridad impar (u), y no se incluirían en ψ; una configuración $\sigma_g \pi_g$ produce, solamente, términos Π (Tabla 13.3, Sección 13.8), y no sería incluida; para una configuración π_g^2 o π_u^2, solamente la función de configuración correspondiente al término $^1\Sigma_g^+$ (Tabla 13.1) podría contribuir a ψ.

El número de posibles funciones de configuración con la simetría apropiada aumenta muy rápidamente conforme crece el número de electrones y el número de funciones de base. Para n electrones y b funciones de base, el número de funciones de configuración es aproximadamente proporcional a b^n. Un cálculo CI que incluya todas las funciones de configuración posibles con la simetría apropiada, se denomina cálculo ***full*** CI. Debido al número descomunal de funciones de configuración, los cálculos full CI son impensables, excepto para moléculas pequeñas (n pequeña) y bases pequeñas (b pequeña).

Por tanto, hay que decidir qué tipos de funciones de configuración contribuyen con mayor probabilidad a ψ, e incluir solamente ésas. Es de esperar que las funciones de configuración sin excitar (las funciones de onda SCF) tengan la contribución mayor. ¿Qué tipos de configuraciones excitadas tienen contribuciones significativas a ψ? Para responder a esta cuestión, consideremos los efectos de la correlación electrónica instantánea como una perturbación sobre las funciones de onda Hartree-Fock. Se obtiene que la corrección de primer orden a la función de onda sin perturbar (Hartree-Fock) de un estado de capa cerrada, contiene solamente funciones de configuración doblemente excitadas (para una justificación, *véase* Sección 15.18). Por tanto, es de esperar que la corrección más importante a la función de onda Hartree-Fock provenga de las funciones de configuración doblemente excitadas. Pese a que las funciones de configuración monoexcitadas son menos importantes que las excitaciones dobles en cuanto a su contribución a la función de onda,

ocurre (*véase* I. Shavitt, en Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, página 255) que las monoexcitaciones tienen un efecto significativo sobre las propiedades monoelectrónicas. [Una *propiedad monoelectrónica* es la que se calcula como $\langle\psi|\hat{B}|\psi\rangle$, donde el operador $\hat{B}$ es una suma de términos, cada uno de los cuales incluye solamente a una partícula simple; un ejemplo es el momento dipolar; Ecuaciones (13.142) y (13.143).] Por tanto, usualmente se incluyen monoexcitaciones en un cálculo CI, y el tipo más común de cálculo CI (designado como SDCI, o CISD, o CI-SD) incluye las funciones de configuración simple y doblemente excitadas. [Ocurre que la corrección de segundo orden a la función de Hartree-Fock incluye excitaciones simples, dobles, triples y cuádruples).

En la mayoría de los cálculos (por ejemplo, disociación molecular, excitación de los electrones de la capa de valencia para producir estados electrónicos excitados), se observan los cambios de energía en procesos que afectan, fundamentalmente, a los electrones de valencia, de forma que es de esperar que las energías de correlación que implican a los electrones de las capas internas cambien sólo ligeramente. Por tanto, a menudo se efectúan, además, aproximaciones que solamente consideran las funciones de configuración que implican excitaciones de los electrones de la capa de valencia.

EJEMPLO El cálculo SCF del He de la Sección 13.16 usa una base de dos STO, χ_1 y χ_2. Para el estado fundamental del helio, tratado con esta base, (a) escriba las funciones de estado de configuración (CSF) que están presentes en la función de onda en un tratamiento full CI, y (b) lleve a cabo un cálculo CI que incluya solamente CSF doblemente excitadas.

(a) Puesto que usamos dos funciones de base, el cálculo SCF dará lugar a dos orbitales SCF, ϕ_1 y ϕ_2. En el estado fundamental de este átomo de dos electrones, solamente está ocupado ϕ_1, y ϕ_2 es un orbital desocupado (virtual). Encontramos que $\phi_1 = 0.842\chi_1 + 0.183\chi_2$, pero no hicimos lo mismo para obtener ϕ_2. Si usamos la raíz $\varepsilon_2 = 2.809$ [Ecuación (13.177)] y las F_{rs} de (13.176) en la ecuación de Roothaan (13.157) con $r = 1$, da $-3.690c_{12} - 3.290c_{22} = 0$, y $c_{12}/c_{22} = -0.892$. La condición de normalización (13.171), reescrita para c_{22}, da $c_{22} = 1.816$; por tanto, $c_{12} = -1.620$. Los orbitales SCF son

$$\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 = 0.842\chi_1 + 0.183\chi_2$$

$$\phi_2 = c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 = -1.620\chi_1 + 1.816\chi_2$$

(Nótese que ϕ_2 tiene un nodo; ϕ_2 es una aproximación al OA $2s$ del helio.) Los términos que provienen de situar dos electrones en estos orbitales s son: un término ^1S con ambos electrones en ϕ_1, un término ^1S con ambos electrones en ϕ_2, un término ^1S con un electrón en ϕ_1 y uno en ϕ_2, y un término ^3S con un electrón en ϕ_1 y uno en ϕ_2. Puesto que el estado fundamental es ^1S, incluimos solamente las CSF ^1S, que son [*véanse* las Ecuaciones (10.41), (10.45) y (11.60)]:

$$\Phi_1 = |\phi_1\overline{\phi_1}|, \qquad \Phi_2 = |\phi_2\overline{\phi_2}|$$

$$\Phi_3 = \tfrac{1}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \qquad (13.187)$$

(b) La CSF Φ_2 es doblemente substituida, y la Φ_3 es monosubstituida, de forma que solamente incluimos Φ_2 junto a Φ_1. La función variacional es $\psi = a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2$, y la ecuación secular (11.18) es

$$\begin{vmatrix} \langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_1\rangle - E & \langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_2\rangle \\ \langle\Phi_2|\hat{H}|\Phi_1\rangle & \langle\Phi_2|\hat{H}|\Phi_2\rangle - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (13.188)$$

La ortogonalidad de los orbitales ϕ_1 y ϕ_2 (Sección (13.16) asegura que $\langle\Phi_1|\Phi_2\rangle = 0$.

La función Φ_1 es la función de onda SCF, de forma que $\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_1\rangle$ es igual a la energía SCF -2.862 hartrees, calculada en el ejemplo previo: $\langle\Phi_1|\hat{H}|\Phi_1\rangle = -2.862$.

Al evaluar las integrales del determinante secular, podemos omitir en las funciones de onda los factores de espín, ya que la suma para ellos es 1.

El Hamiltoniano del He (9.39) es $\hat{H} = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \hat{H}^{\text{core}}(2) + 1/r_{12}$, y

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle =& \langle \phi_2(1)\phi_2(2) | \hat{H}^{\text{core}}(1) + \hat{H}^{\text{core}}(2) + 1/r_{12} | \phi_2(1)\phi_2(2) \rangle \\ =& \langle \phi_2(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \phi_2(1) \rangle \langle \phi_2(2) | \phi_2(2) \rangle \\ &+ \langle \phi_2(2) | \hat{H}^{\text{core}}(2) | \phi_2(2) \rangle \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle \\ &+ \langle \phi_2(1)\phi_2(2) | 1/r_{12} | \phi_2(1)\phi_2(2) \rangle\end{aligned}$$

donde $\langle \phi_2(2) | \phi_2(2) \rangle = 1 = \langle \phi_1(1) | \phi_1(1) \rangle$. Para evaluar las integrales para los orbitales ϕ_i en términos de integrales sobre las funciones de base χ_r, substituimos la expresión $\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$ [Ecuación (13.156)] en las integrales, y obtenemos

$$\langle \phi_i(1) | \hat{H}^{\text{core}} | \phi_j(1) \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{sj} \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{r=1}^{b} \sum_{s=1}^{b} c_{ri}^* c_{sj} H_{rs}^{\text{core}} \tag{13.189}$$

$$\begin{aligned}\langle \phi_i(1)\phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_k(1)\phi_l(2) \rangle &= \sum_r \sum_s \sum_t \sum_u c_{ri}^* c_{sj}^* c_{tk} c_{ul} \langle \chi_r(1)\chi_s(2) | 1/r_{12} | \chi_t(1)\chi_u(2) \rangle \\ &= \sum_{r=1}^{b} \sum_{t=1}^{b} \sum_{s=1}^{b} \sum_{u=1}^{b} c_{ri}^* c_{tk} c_{sj}^* c_{ul} (rt|su)\end{aligned} \tag{13.190}$$

donde se usa la notación (13.162). Usando estas ecuaciones, encontramos (Problema 13.66)

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle =& 2(c_{12}^2 H_{11}^{\text{core}} + 2c_{12}c_{22} H_{12}^{\text{core}} + c_{22}^2 H_{22}^{\text{core}}) + c_{12}^4 (11|11) \\ &+ 4c_{12}^3 c_{22} (11|12) + 2c_{12}^2 c_{22}^2 (11|22) + 4c_{12}^2 c_{22}^2 (12|12) \\ &+ 4c_{12} c_{22}^3 (12|22) + c_{22}^4 (22|22) = 3.22_6\end{aligned}$$

donde los valores de las integrales se han tomado del ejemplo de la Sección 13.16. De forma similar, obtenemos (Problema 13.66)

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_2 \rangle =& \; c_{11}^2 c_{12}^2 (11|11) + 2(c_{11}^2 c_{12} c_{22} + c_{11} c_{12}^2 c_{21})(11|12) \\ &+ 2c_{11}c_{12}c_{21}c_{22}(11|22) \\ &+ (c_{11}^2 c_{22}^2 + 2c_{11}c_{21}c_{12}c_{22} + c_{12}^2 c_{21}^2)(12|12) \\ &+ 2(c_{11}c_{21}c_{22}^2 + c_{12}c_{22}c_{21}^2)(12|22) + c_{21}^2 c_{22}^2 (22|22) \\ =& \; 0.289_5\end{aligned}$$

Las integrales del $\hat{H}^{\text{core}}$ desaparecen para $\langle \Phi_2 | \hat{H} | \Phi_1 \rangle$ debido a la ortogonalidad de Φ_1 y Φ_2.

La ecuación secular (13.188) es

$$\begin{vmatrix} -2.862 - E & 0.289_5 \\ 0.289_5 & 3.22_6 - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E = -2.876, 3.24$$

La raíz más baja da

$$E = -2.876 \text{ hartrees} = -78.25 \text{ eV}$$

que hay que comparar con la energía SCF -77.87 eV, y con la verdadera energía, que es de -79.00 eV. Este cálculo ha recuperado el 34% de la energía de correlación. La función CI del estado fundamental se obtiene que es (Problema 13.65) $\psi = 0.9989\Phi_1 - 0.0474\Phi_2$.

Se obtiene que la inclusión de la CSF monoexcitada Φ_3 proporciona solamente una ligera mejora (*Jörgensen y Oddershede*, página 38). Las mejoras significativas requieren rehacer el cálculo SCF con una

base mayor, que generará más orbitales virtuales, de forma que se pueden incluir en el cálculo CI muchas CSF más.

El procedimiento CI que acabamos de discutir calcula los orbitales SCF ocupados y virtuales a partir de las funciones de base, y entonces, usa esos OM SCF para formar funciones de estado de configuración. La velocidad de convergencia de este procedimiento es muy lenta, y se deben incluir un número muy elevado de CSF para obtener resultados precisos. Los cálculos CI precisos normalmente usan entre 10^3 y 10^8 CSF, dependiendo del tamaño de la molécula. Para moléculas grandes, incluso 10^8 CSF pueden no dar resultados precisos, pero es impracticable usar más de 10^8 CSF. Una razón más importante para la lentitud de la convergencia es que los orbitales SCF excitados (virtuales) tienen mucha densidad de probabilidad a grandes distancias de los núcleos, mientras que la función de onda del estado fundamental tiene la mayor parte de su densidad de probabilidad razonablemente cerca de los núcleos.

Realmente, no hay necesidad de usar OM SCF en un cálculo CI. Cualquier serie de OM calculados a partir de la base producirá la misma función de onda final que proporciona, si se lleva a cabo, un cálculo full CI. Por otra parte, si escogemos adecuadamente los OM no SCF, pueden producir una convergencia mucho más rápida a la verdadera función de onda que la que se obtiene con OM SCF, permitiendo, de este modo, incluir substancialmente menos CSF en ψ. Dos aproximaciones que usan esta idea son el método SCF multiconfiguracional y el método de orbitales naturales.

En el ***método SCF multiconfiguracional*** (MCSCF), la función de onda molecular se escribe como una combinación lineal de CSF Φ_i, y se varían no sólo los coeficientes del desarrollo, b_i, en $\psi = \sum_i b_i\Phi_i$, sino también las formas de los orbitales moleculares en las CSF. Los OM se varían cambiando los coeficientes del desarrollo, c_{ri}, que relacionan los OM ϕ_i con las funciones de base χ_r. Por ejemplo, si hubiéramos hecho un cálculo MCSCF para el estado fundamental del He usando las funciones de base χ_1 y χ_2 de (13.169), e incluido sólo los CSF Φ_1 y Φ_2 de (13.187), hubiéramos escrito como función de onda MCSCF

$$\begin{aligned}\psi &= b_1\Phi_1 + b_2\Phi_2 = b_1|\phi_1\overline{\phi_1}| + b_2|\phi_2\overline{\phi_2}| \\ &= b_1|(c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2)(\overline{c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2})| + b_2|(c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2)(\overline{c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2})|\end{aligned}$$

y variaríamos simultáneamente los coeficientes $b_1, b_2, c_{11}, c_{21}, c_{12}$, y c_{22} (sujetos a las condiciones de ortonormalidad de ϕ_1 y ϕ_2 y de normalización de ψ) para minimizar la integral variacional. Los valores MCSCF encontrados para estos seis coeficientes diferirán de los valores correspondientes encontrados en los cálculos SCF más CI que hemos hecho, y la energía será más baja, ya que los c_{ri} serán óptimos para la ψ MCSCF, más que para la ψ SCF.

Los orbitales MCSCF óptimos se pueden encontrar mediante un proceso iterativo, algo similar al proceso iterativo usado para encontrar las funciones de onda SCF; *véase* A.C. Wahl y G. Das, Capítulo 3, en Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*. Optimizando los orbitales, se pueden obtener buenos resultados incluyendo relativamente pocas CSF. Debido a que los orbitales se varían, la cantidad de cálculos requeridos en el procedimiento MCSCF es grande, pero los avances en los métodos de cálculo de las funciones MCSCF [R. Shepard, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 63 (1987)] han llevado a un amplio uso de los métodos MCSCF y de otros relacionados.

El tipo de método MCSCF más comunmente utilizado es el método ***SCF de espacio activo completo*** (CASSCF) [B.O. Roos, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 399 (1987)]. En él, como es usual, se escriben los orbitales ϕ_i que se usan en las CSF como combinaciones lineales de funciones de base: $\phi_i = \sum_{r=1}^{b} c_{ri}\chi_r$. Se dividen los orbitales en las CSF en orbitales ***activos*** e ***inactivos***. Los orbitales inactivos se mantienen doblemente ocupados en todas las CSF. Los electrones que no están en los orbitales inactivos se llaman electrones ***activos***. Se escribe la función de onda como una combincación lineal de todas las CSF Φ_i que se pueden formar distribuyendo los electrones activos en los orbitales activos en todas las formas posibles, teniendo el mismo espín y los mismos

valores propios de simetría que el estado tratado: $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$. Entonces, se lleva a cabo un cálculo MCSCF para encontrar los coeficientes óptimos c_{ri} y b_i. Una elección razonable es tomar como orbitales activos aquellos OM que derivan de los orbitales de valencia de los átomos que forman la molécula.

Por ejemplo, la configuración del estado fundamental del C_2 es

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$$

Los OA $2s$ y $2p$ del carbono dan lugar a los OM $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_{ux}$, $1\pi_{uy}$, $3\sigma_g$, $1\pi_{gx}$, $1\pi_{gy}$, y $3\sigma_u$, donde los últimos cuatro están desocupados en el estado fundamental. Así, se podrían tomar como orbitales inactivos los OM $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$ (dando ocho electrones activos), y como orbitales activos los OM $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_g$, y $3\sigma_u$. Un cálculo CASSCF para el estado electrónico fundamental del C_2 empleó una base de 82 funciones, y tomó como orbitales inactivos los $1\sigma_g$ y $1\sigma_u$, y como orbitales activos los $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$, $3\sigma_g$, $1\pi_g$, $3\sigma_u$, $4\sigma_g$, y $4\sigma_u$ [W.P. Kraemer y B.O. Roos, *Chem. Phys.*, **118**, 345 (1987)]. La distribución de los ocho electrones activos en los diez orbitales activos dio una función de onda que constaba de 1900 CSF. Se calculó la energía electrónica en varios puntos de las inmediaciones de R_e, y la curva $U(R)$ calculada se sustituyó en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, que se resolvió numéricamente (Sección 13.2) para obtener los niveles de energía de rotación-vibración, a partir de los cuales se obtuvieron las constantes espectroscópicas. Los resultados fueron (los valores experimentales se dan entre paréntesis): $R_e/\text{Å} = 1.25$ (1.24), D_e eV $= 6.06$ (6.3), $\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1} = 1836$ (1855), y $\tilde{\nu}_e x_e/\text{cm}^{-1} = 14.9$ (13.4), donde $\tilde{\nu}_e x_e \equiv \nu_e x_e/c$ [*véase* Ecuación (4.62)]. En comparación, la ψ Hartree-Fock da $D_e = 0.8$ eV, $\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1} = 1905$, $\tilde{\nu}_e x_e/\text{cm}^{-1} = 12.1$, y $R_e = 1.24$ Å.

Con las modernas técnicas computacionales, se pueden calcular funciones de onda MCSCF muy grandes. Un calculo CASSCF sobre el FeO incluyó 178916 CSF, y optimizó totalmente los orbitales [P.J. Knowles y H.J. Werner, *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 259 (1985)]. Para moléculas grandes, el uso de todos los orbitales de valencia como activos da lugar a demasiados CSF como para manejarlos, y por eso en muchos casos se debe limitar el número de orbitales activos. Habitualmente, se pueden manejar hasta 12 orbitales activos.

Un método ampliamente usado, que combina el MCSCF y los métodos CI convencionales, es el ***método CI multireferencial*** (MRCI). En el método CI convencional, se parte de las funciones de onda SCF Φ_1 (que se denomina ***función de referencia***), se mueven los electrones de los orbitales ocupados de ϕ_1 a los orbitales SCF virtuales, para producir las CSF $\Phi_2, \Phi_3, \ldots$, y se escribe la función de onda como $\psi = \sum_i b_i \Phi_i$; entonces, se varían los b_i para minimizar la integral variacional. Recuérdese que para el H_2, pese a que la función Hartree-Fock Φ_1 da una representación razonablemente buena de la función de onda en la región de R_e, en el límite cuando $R \to \infty$, debemos tomar la función variacional como una combinación lineal de dos CSF, con objeto de obtener un comportamiento disociativo apropiado. Para el N_2, que tiene un triple enlace, se observa que es preciso una combinación lineal de 10 CSF para dar un comportamiento apropiado para valores grandes de R. En el método MRCI, primeramente se efectúa un cálculo MCSCF para producir una función de onda, que es combinación lineal de varias CSF $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_m$ con orbitales optimizados, y que tiene el comportamiento adecuado para todas las configuraciones nucleares. Se toma esta función MCSCF y se mueven los electrones fuera de los orbitales ocupados de las CSF $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_m$, (llamadas CSF de referencia), a orbitales virtuales para producir otras CSF $\Phi_{m+1}, \ldots, \Phi_n$. Se escribe $\psi = \sum_{i=1}^{n} b_i \Phi_i$, y se hace un cálculo CI para encontrar los b_i óptimos. Habitualmente, las CSF de referencia contendrán CSF simple y doblemente excitadas, y, en la función final, se considerarán excitaciones simples y dobles a partir de las CSF de referencia. Así, la función MRCI final incluirá algunas excitaciones triples y cuádruples.

Las funciones CASSCF se usan a menudo como punto de partida para cálculos MRCI. Los cálculos que determinaron el orden de los estados más bajos del Si_2 y del Al_2 (Sección 13.7) fueron

cálculos CASSCF/MRCI.

Además de la aproximación MCSCF, otra alternativa al uso de los OM SCF en cálculos CI la proporcionan los orbitales naturales. Para una función de onda CI, que es combinación lineal de determinantes de Slater, se puede demostrar que la densidad de probabilidad electrónica, ρ, tiene la forma [P.O. Lövdin, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 328 (1960)]

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \sum_j a_{ij} \phi_i^*(x, y, z) \phi_j(x, y, z)$$

donde las ϕ son todos los OM que aparecen en los determinantes de Slater de la función de onda CI, y los a_{ij} son un conjunto de números. Como veremos en la Sección 15.9, podemos tomar una combinación lineal de OM para formar una nueva serie de OM sin cambiar la función de onda total. Puede demostrarse que existe una serie de OM θ_i llamados ***orbitales naturales***, que tienen la propiedad de que cuando se expresa la función de onda CI usando los θ_i, la densidad de probabilidad tiene la forma simple

$$\rho(x, y, z) = \sum_i \lambda_i |\theta_i(x, y, z)|^2$$

donde los *números de ocupación* λ_i se sitúan entre 0 y 2, y no necesariamente son enteros. Nótese el parecido de esta expresión con la (13.130), que es para una función de onda SCF.

Resulta que un cálculo CI converge mucho más rápido usando orbitales naturales que usando orbitales SCF, de forma que es necesario incluir muchas menos CSF para obtener un grado de precisión dado. Desgraciadamente, los orbitales naturales se definen en términos de la función de onda CI final, y no se pueden calcular hasta que se haya completado un cálculo CI usando orbitales SCF. Es por ello por lo que se han propuesto varios esquemas para calcular, aproximadamente, orbitales naturales y usarlos en cálculos CI.

Por ejemplo, el *método de orbitales naturales iterativo* (INO) comienza calculando una función de onda CI usando un número manejable de CSF. A partir de esta función de onda CI, se calculan orbitales naturales aproximados, y se usan estos orbitales para construir funciones de onda CI mejoradas; este proceso se repite para obtener posteriores mejoras. Como ejemplo, un cálculo INO del estado fundamental del LiH usando solamente 45 CSF, obtuvo el 87% de la energía de correlación, y dio una energía ligeramente más baja que una función de onda CI ordinaria de 939 CSF; *véase* C.F. Bender y E.R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2675 (1966).

En un cálculo CI que usa OM SCF, hay dos tareas de cálculo importantes. Una tarea es transformar las integrales conocidas sobre las funciones de base OA χ_r en integrales sobre los OM SCF ϕ_i usando las Ecuaciones (13.189) y (13.190). El cálculo de las integrales $\langle \phi_i \phi_j | 1/r_{12} | \phi_k \phi_l \rangle$ a partir de las integrales $(rs|tu)$ es muy costoso en tiempo. Para una base de b funciones $\chi_1, \ldots, \chi_b$, hay b OM ϕ_i y, aproximadamente, $b^4/8$ diferentes integrales $\langle \phi_i \phi_j | 1/r_{12} | \phi_k \phi_l \rangle$ que calcular [el factor 1/8 proviene de igualdades similares a la (13.170)], y hay b^4 términos en las sumas del segundo miembro de (13.190). Por tanto, el número de cálculos se sitúa, aparentemente, en torno a $b^8/8$. Para 100 funciones de base, $b^8/8$ está en torno a 10^{15}. Afortunadamente, el empleo de un procedimiento inteligente puede reducir el número de cálculos en torno a b^5 (*véase Hehre* y col., Sección 3.3.4). La segunda tarea es resolver la ecuación secular CI para encontrar el valor propio de energía más bajo y la correspondiente serie de coeficientes del desarrollo. En un cálculo SCF que emplee 100 funciones de base para obtener los valores propios y los vectores propios, se debe resolver una matriz cuyo orden es 100. Esto se hace directamente, empleando métodos de diagonalización de matrices estándar (Sección 8.6). En un cálculo CI preciso se podrían usar 10^6 CSF para desarrollar la función de onda, y habría que encontrar el valor propio más bajo, y el correspondiente vector propio, de una matriz cuyo orden es 10^6. Se han desarrollado técnicas especiales para encontrar los valores propios más bajos, y los correspondientes vectores propios, de

matrices grandes (*véase* I. Shavitt, en Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, páginas 228-238); para hacerlo, se usa ampliamente el método de Davidson [*véanse* las referencias en J.H. van Lenthe y P. Pulay, *J. Comp. Chem.*, **11**, 1164 (1990)].

En un cálculo CI con 10^6 CSF, hay 10^{12} elementos matriz H_{ij} entre CSF, que son demasiados para ser almacenados en la memoria interna de un computador. Para soslayar el problema de tratar con grandes matrices, Roos desarrolló el ***método de interacción de configuraciones directo*** en 1972 (*véase* B.O. Roos y P.E.M. Siegbahn, en Schaefer, *Methods of Electronic Structure Theory*, Capítulo 7). El método CI directo evita los cálculos explícitos de las integrales entre las CSF H_{ij}, y soslaya la necesidad de resolver la ecuación secular (11.18). En su lugar, los coeficientes del desarrollo CI en (11.16) y la energía se calculan directamente a partir de las integrales de uno y dos electrones sobre las funciones de base. El método CI directo permite cálculos CI convencionales con más de 10^8 CSF, y cálculos MCSCF con hasta 10^6 CSF [H.J. Werner, *Adv. Chem. Phys*, **69**, 1 (1987)].

Otra técnica usada para acelerar los cálculos CI es la *aproximación de grupos unitarios gráficos* (GUGA); para más detalles, *véase* B.R. Brooks y H.F. Schaefer, *J. Chem.Phys.*, **70**, 5092 (1979); B.R. Brooks y col., *J. Chem.Phys.*, **72**, 3837 (1980). GUGA se ha incorporado en el método CI directo [P.E.M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, **72**, 1647 (1980)].

Pese a que los cálculos de las funciones de onda SCF para capa cerrada de moléculas razonablemente pequeñas es esencialmente un procedimiento de rutina, los cálculos CI moleculares presentan a menudo problemas especiales. Para obtener resultados fiables, se debe aplicar un criterio juicioso al elegir la base, los orbitales moleculares, las funciones de configuración a incluir, y el procedimiento a utilizar.

Se han llevado a cabo numerosos cálculos CI en moléculas diatómicas para obtener curvas de energía potencial, momentos dipolares y energías de disociación para los estados fundamentales y excitados. Para una discusión de los resultados, *véase* Mulliken y Ermler, *Diatomic Molecules*, y Schaefer, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules.*

En la Sección 15.17 proseguiremos la discusión sobre el método CI. En las Secciones 15.18 a 15.21 se presentan otros métodos que permiten la correlación electrónica.

13.22 RESUMEN

Debido a que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos, podemos usar la aproximación de Born-Oppenheimer para tratar las moléculas. Esta aproximación expresa la función de onda molecular, ψ, como producto de las funciones de onda para el movimiento de los electrones y para el movimiento nuclear: $\psi = \psi_{\text{el}}(q_i; q_\alpha)\psi_N(q_\alpha)$, donde q_i y q_α son las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. Resolvemos la ecuación de Schrödinger para posiciones fijas de los núcleos; esta ecuación es $(\hat{H}_{\text{el}} + V_{NN})\psi_{\text{el}} = U\psi_{\text{el}}$, donde V_{NN} es el término de repulsión internuclear, y $\hat{H}_{\text{el}}$ es la suma de los operadores para la energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. U es la energía electrónica incluyendo las repulsiones internucleares. Después de encontrar $U(q_\alpha)$, resolvemos la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, que es $(\hat{T}_N + U)\psi_N = E\psi_N$, donde $\hat{T}_N$ es el operador energía cinética nuclear, y E es la energía molecular (total). La solución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear nos muestra que la energía molecular es, aproximadamente, la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica.

Los químicos cuánticos usan unidades atómicas, en las que las energías se miden en hartrees y las longitudes en bohrs [Ecuaciones (13.29) y (13.30)].

La ecuación de Schrödinger electrónica para el H_2^+ se puede resolver exactamente en coordenadas elípticas confocales ξ, η y ϕ para dar las funciones de onda que son funciones propias de $\hat{L}_z$, el operador para la componente del momento angular orbital según el eje internuclear. Las letras σ,

π, δ, ϕ, ... denotan los valores de $\lambda = |m|$, 0, 1, 2, 3,..., respectivamente, donde $m\hbar$ es el valor propio de $\hat{L}_z$.

Las funciones de onda aproximadas para los dos estados electrónicos más bajos del H_2^+ son $N(1s_a + 1s_b)$ y $N'(1s_a - 1s_b)$, donde $1s_a$ y $1s_b$ son OA centrados sobre los núcleos a y b, respectivamente.

Los OM aproximados para las moléculas diatómicas homonucleares se construyeron como $N(1s_a \pm 1s_b)$, $N(2s_a \pm 2s_b)$, ..., y en la notación de átomos separados, éstos se denominan $\sigma_g 1s$, $\sigma_u^* 1s$, $\sigma_g 2s$, $\sigma_u^* 2s$,..., donde σ significa $\lambda = 0$, g ó u denotan funciones pares o impares, y el asterisco denota un OM antienlazante. Una notación alternativa, $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, ..., numera los OM en orden creciente de energía. Usando estos OM aproximados, examinamos las configuraciones electrónicas, órdenes de enlace y multiplicidades de espín de los términos fundamentales del H_2, He_2, Li_2, ..., Ne_2.

Una configuración electrónica molecular da lugar a más de un término electrónico. La designación de cada término de una molécula diatómica tiene la forma $^{2S+1}(\Lambda)$, donde S es el número cuántico de espín electrónico total, y (Λ) es un código de letras (Σ, Π, Δ, Φ, ...) que corresponde a los valores de $|M_L|$ (0, 1, 2, 3,...), donde $M_L\hbar$ es la componente del momento angular orbital electrónico según el eje internuclear. Los términos Σ se designan como Σ^+ ó Σ^-, de acuerdo con que el valor propio de ψ_{el} para la reflexión en un plano que contenga al eje molecular sea +1 ó −1. Para moléculas diatómicas homonucleares, se añade un subíndice g o u al símbolo del término para mostrar cuándo ψ_{el} es par o impar.

La función de onda simple OM CLOA para el estado electrónico fundamental del H_2 es

$$\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$
$$\approx N[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

La función de onda simple EV covalente para el estado fundamental del H_2 se construye por intercambio de los electrones enlazantes entre los átomos enlazados para dar

$$N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

La función OM del H_2 da el mismo peso a los términos covalente e iónico y, de esta forma, subestima la correlación electrónica, que actúa manteniendo los electrones apartados entre sí y hace que los términos iónicos sean menos importantes que los términos covalentes. La función OM se puede mejorar por interacción de configuraciones; la CSF excitada más importante es la que procede de la configuración electrónica doblemente excitada $(\sigma_u^* 1s)^2$. La función de onda EV covalente del H_2 se puede mejorar mediante la adición de la contribución de términos iónicos.

La función de onda OM para un estado $^1\Sigma$ de una molécula diatómica es un determinante de Slater simple de espín-orbitales. La función de onda EV es una combinación lineal de determinantes de Slater que incluye los intercambios de los espines entre los pares de OA enlazantes.

La densidad de probabilidad electrónica, ρ, de una molécula n-electrónica se obtiene por suma de $|\psi|^2$ para los espines, integración para las coordenadas espaciales de $n-1$ electrones, y multiplicación por n [Ecuación (13.128)]. El momento dipolar de una molécula viene dado por (13.144).

Las mejores formas posibles para los OM ϕ_i de una molécula son las soluciones de las ecuaciones Hartree-Fock $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$, donde $\hat{F}$ es el operador de Fock [Ecuaciones (13.149) a (13.152)], y ε_i es la energía orbital. Para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock, desarrollamos ϕ_i usando una base de OA: $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$; esto da lugar a las ecuaciones de Roothaan (13.157) para los coeficientes c_{si} y las energías ε_i. Como el operador de Fock $\hat{F}$ y sus elementos matriz F_{rs} [Ecuación (13.164)] dependen de los OM ocupados, que son incógnitas, las ecuaciones de Roothaan se tienen que resolver mediante un proceso iterativo, que comienza con una elección inicial de los OM ocupados.

Una base mínima consta de una función de base para cada capa interna y cada OA de valencia. En las Secciones 13.17 y 13.18 se dan ejemplos de funciones de onda SCF de bases mínimas y extendidas para moléculas diatómicas. Las funciones de onda SCF dan geometrías y momentos dipolares muy precisos, pero energías de disociación muy imprecisas, debido a su comportamiento impropio en $R \to \infty$.

Para mejorar las funciones de onda SCF, podemos usar la interacción de configuraciones, expresando la función de onda como una combinación lineal de funciones de estado de configuración (CSF) Φ_i. Después de la CSF del estado fundamental, las contribuciones más importantes provienen de las CSF doblemente excitadas. El tipo más común de cálculo CI incluye, solamente, CSF simple y doblemente excitadas.

Una función de onda MCSCF es una combinación lineal de varias CSF, $\psi = \sum_i b_i\Phi_i$, en las que las formas de los OM y los coeficientes b_i se han optimizado. Un tipo de función MCSCF comúnmente usado es la función de onda CASSCF.

Una función de onda CI multireferencial (MRCI) es una combinación lineal de una función de onda MCSCF y de CSF formadas por excitación de electrones de orbitales ocupados de la función MCSCF.

PROBLEMAS

13.1 Para el estado electrónico fundamental del H_2, $D_0 = 4.4781$ eV. Obtenga ΔH_0^o para $H_2(g) \to 2H(g)$, en kJ/mol.

13.2 Usando el valor de D_0 del H_2 (4.478 eV) y el valor de D_0 del H_2^+ (2.651 eV), calcule la primera energía de ionización del H_2 (esto es, la energía necesaria para arrancar un electrón del H_2).

13.3 El espectro de absorción infrarrojo del $^1H^{35}Cl$ tiene su banda más fuerte a 8.65×10^{13} Hz. Para esta molécula, $D_0 = 4.33$ eV. (a) Obtenga D_e para el $^1H^{35}Cl$. (b) Obtenga D_0 para el $^2H^{35}Cl$.

13.4 (a) Compruebe que si se tiene en cuenta la anarmonicidad, incluyendo el término $\nu_e x_e$ en la energía vibracional, entonces $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e$. El estado electrónico fundamental del $^7Li^1H$ tiene $D_0 = 2.4287$ eV, $\nu_e/c = 1405.65$ cm^{-1} y $\nu_e x_e/c = 23.20$ cm^{-1}, donde c es la velocidad de la luz. (Las dos últimas cantidades se designan en la literatura, habitualmente, por ω_e y $\omega_e x_e$.) Calcule D_e para el $^7Li^1H$.

13.5 Compruebe el desarrollo en serie de Taylor (13.24).

13.6 Para el ejemplo de la función de Morse del H_2 de la Sección 13.2: (a) Deduzca la expresión para A y B en términos de $\hbar$, μ y a. (*Pista*: Tenga en cuenta el hecho de que el argumento de una función exponencial debe ser adimensional.) (b) Calcule los valores numéricos de A, B y $D_{e,r}$. (*Véase* Tabla A.3 del Apéndice.)

13.7 (a) Use el método de Numerov con el límite final e intervalo recomendados en el ejemplo de la Sección 13.2, para obtener los seis niveles vibracionales más bajos de la función de Morse para el H_2. (b) Calcule $\langle x_r \rangle$ y $\langle R \rangle$ para esos seis niveles. (c) Obtenga las funciones de Morse de los niveles vibracionales $v = 6$, 7, 8 y 9 para el H_2.

13.8 Para el estado electrónico fundamental del $^{127}I_2$, $D_e/hc = 12550$ cm^{-1}, $\nu_e/c = 214.5$ cm^{-1}, y $R_e = 2.666$ Å. Use la función de Morse y el método de Numerov para calcular los seis niveles de energía vibracionales más bajos de este estado electrónico. (Los valores experimentales de E_{vib}/hc para $v = 0$, 2 y 4 son 107.19, 532.55, 953.01 cm^{-1}.)

13.9 La solución analítica de la ecuación de Schrödinger para el potencial de la función de Morse da $E_{\text{vib}} = (v + \frac{1}{2})h\nu_e - (v + \frac{1}{2})^2 h^2\nu_e^2/4D_e$. (La función de Morse U se hace infinita en $R = -\infty$. La expresión dada para E_{vib} corresponde a las condiciones límite que hacen ψ cero en $R = \infty$ y en $R = -\infty$, mientras que para una molécula diatómica, realmente requerimos que la función de onda vibracional se haga cero en R=0. Esta discrepancia no es significativa, ya que en $R = 0$ la energía potencial de Morse es muy elevada, y la función de onda vibracional de Morse es muy próxima a cero.) Para el estado electrónico fundamental del $^1H_2$: (a) calcule las seis energías vibracionales de Morse analíticas más bajas, para comprobar los

valores dados en el ejemplo de la Sección 13.2; (b) obtenga el valor máximo de v predicho por la función de Morse, y compárelo con el verdadero valor de $v = 14$.

13.10 La función de Varshni es $U = U(R_e) + D_e\{1 - (R_e/R)\exp[-\beta(R^2 - R_e^2)]\}^2$. (a) Demuestre que $\beta = [(2\pi^2\mu R_e^2\nu_e^2/D_e)^{1/2} - 1]/2R_e^2$. *Pista*: Use $k_e = U''(R_e)$. (b) Use la función de Varshni y el método de Numerov para calcular los seis niveles vibracionales más bajos del estado electrónico fundamental del $^1H_2$, así como $\langle R\rangle$ para esos niveles. *Pista*: Use la magnitud reducida $R_{e,r}$. Empiece con los límites para R usados en el ejemplo de la función Morse de la Sección 13.2. Nótese que x_r tiene diferente significado para las funciones de Varshni y Morse, de forma que los límites de x_r diferirán para esas funciones. Evite oscilaciones espúreas en S_r cerca del límite por la izquierda del intervalo.

13.11 Si $\psi_{N,\text{int}}$ es la función de onda nuclear aproximada en (13.14) y (13.28), compruebe que $\langle R - R_e\rangle = \int |\psi_{N,\text{int}}|^2(R - R_e)d\tau = \int_0^\infty |S_v|^2(R - R_e)\,dR$.

13.12 (a) Si Q representa la dimensión de la carga eléctrica, demuestre que $[4\pi\epsilon_0] = Q^2M^{-1}L^{-3}T^2$. (b) Deduzca las expresiones para A y B dadas en la Sección 13.3. (c) Compruebe la forma reducida de la ecuación de Schrödinger dada en la Sección 13.3.

13.13 (a) Deduzca las expresiones para las unidades atómicas del tiempo y el momento dipolar eléctrico dadas en la Sección 13.3. (b) Deduzca las expresiones para las unidades atómicas de la intensidad del campo eléctrico, y calcule su valor en voltios por metro.

13.14 Dé el valor numérico en unidades atómicas de cada una de las siguientes cantidades (a) masa del protón; (b) carga del electrón; (c) constante de Planck; (d) energía del estado fundamental del He^+, suponiendo masa nuclear infinita; (e) un segundo; (f) c (velocidad de la luz); (g) energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno, teniendo en cuenta el movimiento nuclear interno; (h) un debye (1 D $= 10^{-18}$ statC cm).

13.15 En coordenadas elípticas confocales, ¿cuál es la forma de las superficies con las variables (a) ξ, (b) η y (c) ϕ constantes?

13.16 (a) A partir de la Figura 13.3, demuestre que

$$R\xi = [r^2\text{sen}^2\theta + (z + \tfrac{1}{2}R)^2]^{1/2} + [r^2\text{sen}^2\theta + (z - \tfrac{1}{2}R)^2]^{1/2}$$

y que η está dada por una expresión similar con el signo más entre los corchetes reemplazado por un signo menos. (b) Compruebe los intervalos dados para las coordenadas en la Ecuación (13.34).

13.17 Deduzca (13.60) para la integral de solapamiento S_{ab}.

13.18 (a) Deduzca (13.61) para la integral H_{aa} como sigue. Sume y reste k/r_a en (13.31) para obtener $\hat{H} = \hat{H}_a + (k-1)/r_a - 1/r_b$, donde $\hat{H}_a$ es el operador Hamiltoniano para un átomo hidrogenoide de carga nuclear k con núcleo en a. Use esta expresión para escribir H_{aa} como la suma de tres integrales. Evalúe la primera integral usando $\hat{H}_a 1s_a = -\frac{1}{2}k^2 1s_a$. Evalue la integral $1/r_a$ usando coordenadas esféricas con origen en a. Use coordenadas elípticas confocales y las Ecuaciones (13.59), (13.44) y (13.35) para evaluar la tercera integral. (b) Deduzca (13.62) para H_{ab}.

13.19 (a) Demuestre que la integral variacional W_1 para el estado fundamental del H_2^+ [Ecuación (13.63)] puede escribirse como $W_1 = k^2F(t) + kG(t)$, donde $t \equiv kR$, y donde F y G son ciertas funciones de t. (b) Demuestre que la condición de minimización $\partial W_1/\partial k = 0$ da lugar a

$$k = -\frac{G(t) + tG'(t)}{2F(t) + tF'(t)}$$

Usando esta ecuación, se puede obtener k para un valor dado de t; use entonces $R = t/k$ para obtener el valor de R correspondiente a nuestro valor de k.

13.20 Escriba un programa de computador que calcule el valor óptimo del exponente orbital k para la función de prueba del H_2^+ (13.54) para un valor dado R. Haga que el programa calcule $W_1 + 1/R$ [donde W_1 viene dado por (13.63)] para k variando de 0 a 3 en pasos de 0.1, y haga que el programa encuentre el valor de k que proporciona el valor más pequeño de $W_1 + 1/R$. Llame k' a este valor de k. Ejecute de nuevo el programa para calcular $W_1 + 1/R$ para el intervalo de k comprendido entre $k' - 0.1$ y $k' + 0.1$ en pasos de 0.01, y de nuevo obtener el k óptimo. Escriba el programa de forma que el valor de R, los valores

inicial y final de k y el intervalo de valores de k, se introduzcan por el teclado cada vez que corramos el programa. Use el programa para obtener k en el entorno de 0.01 para valores de R de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, y 6.0. Use las energías calculadas para representar la curva $U(R)$ predicha por la función de prueba. (Para vías más eficientes para encontrar el mínimo de una función de una variable, *véase Press y col.*, Capítulo 10.)

13.21 Escriba un programa de computador que obtenga simultáneamente los valores de k y R que minimizan $W_1 + 1/R$ en (13.63). La primera vez que ejecute el programa haga que R vaya de 0.1 a 6 en pasos de 0.1, y que k vaya de 0 a 3, en pasos de 0.1; calcule $W_1 + 1/R$ para todas las posibles parejas de valores de R y k en esos intervalos, y haga que el computador encuentre la pareja de valores de k y R que dan el $W_1 + 1/R$ más pequeño. Asigne esos valores a k' y R'. Vuelva a ejecutar el programa con k y R entre $k' - 0.1$ y $k' + 0.1$, y $R' - 0.1$ y $R' + 0.1$, respectivamente, empleando pasos de 0.01; y así sucesivamente. Ejecute el programa suficientes veces como para encontrar los valores de k y R óptimos, cada uno de ellos con una precisión de 0.0001. (Para vías mucho más eficientes para obtener el mínimo de una función de dos variables, *véase Press* y col., Capítulo 10.)

13.22 (a) Use Mathcad para crear una animación que muestre contornos y representaciones tridimensionales de los OM CLOA H_2^+ ϕ_1 y ϕ_2 [Ecuaciones (13.57) y (13.58)] en un plano que contenga los cambios de los núcleos cuando R cambia de 3.8 a 0.1 bohr. Proceda del siguiente modo. Defina la función $U(R,k)$ sumando la repulsión nuclear a (13.63). Incluya un parámetro b en U, tal que para $b = 1$ obtenemos U para ϕ_1, y para $b = -1$ obtenemos U para ϕ_2. Especifique el valor de b antes de definir U. Haga R igual a 3.8 − FRAME/10, donde la variable de animación FRAME será definida posteriormente variando de 0 a 37. Para encontrar el valor óptimo de k para cada R, use la función Mathcad root($f(k)$),k), que obtiene los valores de k que hacen $f(k) = 0$ a partir de un valor inicial para k que le damos. Tomamos $f(k)$ como la derivada de $U(R,k)$ con respecto a k. En lugar de hacer la derivada, utilice las facilidades de Mathcad para que la haga el programa. Defina un valor inicial para k antes de hacer k igual a la función raíz. [En algunas versiones de Mathcad, la función raíz falla en la obtención de la solución para ciertos valores iniciales de k. Use prueba y error para encontrar los valores de k que funcionan, y si un valor inicial de k no funciona para todos los valores de R, use la función if (o funciones if anidadas) para varios valores específicos de k con varios valores de R. Pueden ser necesarios diferentes valores de k para los OM enlazantes y antienlazantes]. Para hacer la representación, defina x_i e y_i de modo que varíen entre −2.5 y 2.5 bohrs, con incrementos de 1/6 de bohr. Entonces, use (13.57) y (13.58) para definir phi(x,y) como el valor de los OM en el plano xy. Defina el arreglo (matriz) M, definiendo M_{ij} como phi(x_i, y_j). Cree una representación del contorno en el menú Gráficos, introduciendo −2.5 y 2.5 como límites para los ejes. Cree también una representación de superficie tridimensional usando el menú Gráficos y tomando los valores apropiados para los límites de z. Entonces, genere la animación. (b) Añadiendo sentencias a la hoja de cálculo de la parte (a), use las facilidades del bloque solución para obtener el R_e predicho para ϕ_1 y el k óptimo para R_e. Las condiciones que se satisfacen son que la derivada de U con respecto a R debe ser cero, y que la derivada de U con respecto a k debe ser cero. Incluya también las condiciones de que R y k deben ser positivas.

13.23 Use una forma modificada de la hoja de cálculo Mathcad del problema 13.22 para obtener el valor de k óptimo para cada OM del H_2^+ (13.57) y (13.58) en cada uno de estos valores de R/bohrs: (a) 10; (b) 6; (c) 4; (d) 2.5; (e) 2; (f) 1; y (g) 0.1.

13.24 Use una hoja de cálculo para calcular los valores de k que se piden en el Problema 13.23.

13.25 Considere la función de prueba (13.58) para el primer estado excitado del H_2^+. Obtenga el límite de esta función cuando R tiende a cero. Compare el resultado con la función hidrogenoide $2p_z$.

13.26 Calcule la energía en $R = 2.00$ bohrs para la función de prueba $e^{-k\xi}$ del H_2^+. Calcule el porcentaje de error en: (a) la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear; (b) la energía puramente electrónica; (c) la energía de disociación.

13.27 Compruebe la Ecuación (13.79) para una reflexión σ_h.

13.28 ¿Qué especie en cada una de las siguientes parejas tiene mayor D_e?. (a) Li_2 ó Li_2^+; (b) C_2 ó C_2^+; (c) O_2 ó O_2^+; (d)F_2 ó F_2^+.

13.29 ¿Cuántas funciones de onda electrónicas independientes corresponden a cada uno de los siguientes

términos de moléculas diatómicas: (a) $^1\Sigma^-$; (b) $^3\Sigma^+$; (c) $^3\Pi$; (d) $^1\Phi$; (e) $^6\Delta$?

13.30 Dé los niveles que pertenecen a cada uno de los términos del Problema 13.29.

13.31 Demuestre que las cuatro funciones de (13.90) tienen los valores propios indicados con respecto a la reflexión $\sigma_v(xz)$ de las coordenadas electrónicas. Empiece demostrando que esta reflexión convierte ϕ en $-\phi$ y deja r_a y r_b inalteradas.

13.32 Demuestre que, para una molécula diatómica, $[\hat{L}_z, \hat{O}_{\sigma_v}] \neq 0$.

13.33 Use la teoría de OM simple para predecir el orden de enlace, el número de electrones desapareados y el término fundamental, para cada una de las siguientes moléculas: (a) S_2; (b) S_2^+; (c) S_2^-; (d) N_2^+; (e) N_2^-; (f) F_2^+; (g) F_2; (h) Ne_2^+; (i) Na_2^+; (j) Na_2; (k) H_2^-; (l) C_2^+; (m) C_2; (n) C_2^-.

13.34 Use la teoría OM simple para predecir el número de electrones desapareados y el término fundamental de cada una de las siguientes moléculas diatómicas: (a) BF; (b) BN; (c) BeS; (d) BO; (e) NO; (f) CF; (g) CP; (h) NBr; (i) LiO; (j) ClO; (k) BrCl. Compare los resultados con los términos fundamentales observados experimentalmente: (a) $^1\Sigma^+$; (b) $^3\Pi$; (c) $^1\Sigma^+$; (d) $^2\Sigma^+$; (e) $^2\Pi$; (f) $^2\Pi$; (g) $^2\Sigma^+$; (h) $^3\Sigma^-$; (i) $^2\Pi$; (j) $^2\Pi$; (k) $^1\Sigma^+$.

13.35 El estado fundamental del H_2 tiene simetría $^1\Sigma_g^+$. ¿Qué restricción impone esto sobre los valores de m, n, j y k en la función de James y Coolidge (Sección 13.9)?

13.36 En la aplicación de la química cuántica a las reacciones químicas, ¿cual sería la aproximación más precisa: el método OM simple o el método EV simple?

13.37 Escriba las expresiones abreviadas para los seis determinantes restantes de la función EV del N_2 de la Sección 13.12. Use la regla dada en la sección para obtener el coeficiente de cada determinante en la función de onda.

13.38 (a) Demuestre que la función de onda OM simple para el nivel $b^3\Sigma_u^+$ del H_2 es la misma que la función EV de Heitler-London para este nivel. (b) Demuestre que la función de onda OM simple para el nivel $B^1\Sigma_u^+$ del H_2 solamente contiene términos iónicos.

13.39 Deduzca (13.129) para ρ_{EV} y ρ_{OM}.

13.40 Demuestre que ρ_{OM} de (13.129) es mayor que ρ_{EV} de (13.129) en el punto medio de la línea que une los núcleos.

13.41 Demuestre que el momento dipolar (13.129) de un sistema de cargas es independiente de la elección del origen de coordenadas, suponiendo que el sistema no tiene carga neta.

13.42 (a) Explique por qué el momento dipolar permanente de un átomo polielectrónico es siempre cero. (b) Explique por qué el momento eléctrico dipolar permanente del H puede ser no nulo para ciertos estados excitados. (c) Demuestre cualitativamente que dos de las cuatro funciones correctas de orden cero del Problema 9.17 dan momentos dipolares permanentes no nulos.

13.43 Demuestre que el operador de Hartree-Fock (13.149) es hermítico.

13.44 Explique el origen de los términos extra en el operador Hartree-Fock (13.149) si se le compara con el operador de Hartree atómico de (11.9) y (11.7).

13.45 Compruebe que las integrales de Coulomb y de intercambio, J_{ij} y K_{ij}, pueden escribirse en términos de los operadores de Coulomb y de intercambio de la Sección 13.16 como

$$J_{ij} = \langle \phi_i(1)|\hat{J}_j(1)|\phi_i(1)\rangle, \qquad K_{ij} = \langle \phi_i(1)|\hat{K}_j(1)|\phi_i(1)\rangle$$

13.46 Compruebe la Ecuación (13.163) para la integral de $\hat{K}_j$ sobre las funciones de base.

13.47 (a) Use la definición (13.165) de P_{tu} para demostrar que $P_{rs} = P_{rs}^*$ significa que la matriz densidad **P** es una matriz hermítica. (b) Demuestre que la Ecuación (13.168) se puede escribir como $E_{\text{HF}} = \frac{1}{2}Tr(\mathbf{P}^*\mathbf{F} + \mathbf{P}^*\mathbf{H}^{\text{core}}) + V_{NN}$, donde Tr denota la traza de la matriz (Sección 7.10), y las matrices **P**, **F** y $\mathbf{H}^{\text{core}}$ tienen como elementos P_{rs}, F_{rs} y H_{rs}^{core}. (c) Compruebe que (13.165) se puede escribir como $\mathbf{P} = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger$, donde **C** es la matriz de coeficientes c_{uj}.

13.48 (a) A partir de (13.128), demuestre que $\int \rho\, d\tau = n$, donde ρ es la densidad de probabilidad electrónica de una molécula de n-electrones. (b) Use el resultado de (a) y la Ecuación (13.166) para

demostrar que $n = \sum_r \sum_s P_{rs}S_{rs} = \sum_r \sum_s P_{rs}S^*_{sr}$. (c) Demuestre que $n = \text{Tr}(\mathbf{PS}^*)$, que llega a ser $n = \text{Tr}(\mathbf{PS})$ para funciones de base reales. Aquí, **P** y **S** son las matrices densidad y de solapamiento.

13.49 Compruebe las ecuaciones para H_{11}^{core} y H_{22}^{core} en el ejemplo de la Sección 13.16.

13.50 Compruebe las igualdades (13.170) para las integrales de repulsión electrónica.

13.51 Use la Ecuación (9.55) para verificar las expresiones para las integrales $(11|11)$ y $(22|22)$ en el ejemplo de la Sección 13.16.

13.52 Para el cálculo SCF del átomo de He en la Sección 13.16, obtenga la estimación inicial de c_{11}/c_{21} para la aproximación $F_{rs} \approx H_{rs}^{\text{core}}$.

13.53 (a) Compruebe las ecuaciones para F_{11}, F_{12} y F_{22} que preceden a la Ecuación (13.173). (b) Compruebe las Ecuaciones (13.173) a (13.175) para F_{11}, F_{12} y F_{22}.

13.54 Deduzca (13.171) a partir de la condición de normalización para ϕ_1.

13.55 Compruebe los resultados numéricos para P_{11}, P_{12}, P_{22}, F_{11}, F_{12}, F_{22}, ε_1, ε_2, c_{11}, y c_{21}, obtenidos en el último ciclo del cálculo del ejemplo de la Sección 13.16 [Ecuaciones (13.176), (13.177), y las ecuaciones precedente y siguiente].

13.56 Repita el cálculo SCF de la Sección 13.16 para el He usando las mismas funciones de base, pero partiendo de la elección inicial $c_{11} = c_{21}$, y c_{21} determinado por la condición de normalización (13.171).

13.57 (a) Escriba un programa de computador que lleve a cabo el cálculo SCF para el átomo de helio de la Sección 13.16. Haga que la entrada al programa sea ζ_1, ζ_2 y la elección inicial para c_{11}/c_{21}. No use los valores de las integrales de la Sección 13.16, sino que haga que el programa calcule todas las integrales a partir de ζ_1 y ζ_2. Haga que el programa imprima c_{11}, c_{21}, ε_1 y ε_2 en cada ciclo de cálculo. Use el criterio de convergencia de modo que cada c_{11} y c_{21} difieran cada una de ellas de las c_{11} y c_{21} del ciclo previo en menos de 10^{-4} unidades atómicas. (b) Use el programa con $\zeta_1 = 1.45$ y $\zeta_2 = 2.91$ para obtener el número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia para cada una de las siguientes elecciones iniciales para c_{11}/c_{21}: 100, 10, 1, 0, -1, -10, -100. (c) Ejecute el programa con $\zeta_1 = 1.45363$ y $\zeta_2 = 2.91093$ para comprobar la energía SCF dada para esos ζ al final del ejemplo de la Sección 13.16. (d) Ejecute el programa con ζ_1 cambiado en $+0.01$ y en -0.01 sobre el valor de (c), y compruebe que cada E_{HF} obtenida es más elevada que en (c). Repetir para ζ_2.

13.58 Calcule ρ para la función de onda SCF del He del ejemplo de la Sección 13.16, en $r = 0$ y $r = 1$ bohr.

13.59 Dado que $\phi_i = \sum_r c'_{si}\chi'_s$, donde las funciones χ' son ortonormales, demuestre que los orbitales ϕ_i forman una serie ortonormal si la matriz $\mathbf{C}'$ de coeficientes c'_{si} es unitaria.

13.60 (a) Compruebe que el OA $2s_\perp$ en (13.183) es ortogonal al OA $1s$ y está normalizado. (b) Sea un OM ϕ que tiene la forma $\phi = a(1s) + b(2s) + \ldots$, cuando se expresa utilizando los STO no ortogonales $2s$, y la forma $\phi = c(1s) + d(2s_\perp) + \ldots$, cuando se expresa usando los orbitales ortogonalizados $2s$. Demuestre que $c = a + Sb$, y $d = b(1 - S^2)^{1/2}$, donde $S = \langle 1s|2s\rangle$. (c) Sean ζ_1 y ζ_2 los exponentes orbitales de los STO $1s$ y $2s$, respectivamente. Demuestre que $S = 24\zeta_1^{3/2}\zeta_2^{5/2}/3^{1/2}(\zeta_1 + \zeta_2)^4$.

13.61 (a) Use la ortogonalidad (Sección 8.5 y Problema 8.33) para deducir la expresión dada en la Figura 13.22 para los OM antienlazantes heteronucleares. Luego, haga lo mismo para los OM antienlazantes homonucleares. (b) Compruebe que las funciones (13.57) y (13.58) sean ortogonales.

13.62 Verdadero o falso: (a) Si $|\psi_1| = |\psi_2|$, entonces ψ_1 y ψ_2 deben representar el mismo estado. (b) La densidad de probabilidad para la función de onda (13.186) es la suma de las densidades de probabilidad para las funciones $c_1\phi_{\text{cov}}$ y $c_2\phi_{\text{ión}}$. (c) La curva Hartree-Fock $U(R)$ para el estado electrónico fundamental del H_2^+ muestra el comportamiento apropiado en $R \to \infty$. (d) La curva Hartree-Fock $U(R)$ para el estado electrónico fundamental del H_2 muestra el comportamiento apropiado cuando $R \to \infty$.

13.63 Para el NaCl, $R_e = 2.36$ Å. El potencial de ionización del Na es 5.14 eV, y la afinidad electrónica del Cl es 3.61 eV. Use el modelo simple del NaCl, como un par de iones esféricos en contacto, para estimar D_e y el momento dipolar μ de NaCl. Compare con los valores experimentales $D_e = 4.25$ eV y $\mu = 9.0$ D. [Un debye (D) = 10^{-18} statC cm.]

13.64 Para un cálculo CI del estado electrónico fundamental del H_2, ¿cuáles de las siguientes configu-

raciones electrónicas siguientes producirán una CSF que contribuya a la función de onda ? (a) $(1\sigma_g)(2\sigma_g)$; (b) $(1\sigma_g)(2\sigma_u)$; (c) $(1\sigma_u)^2$; (d) $(1\pi_u)(1\pi_g)$; (e) $(1\pi_u)(3\sigma_u)$; (f) $(1\pi_u)^2$; (g) $(1\pi_u)(2\pi_u)$.

13.65 Compruebe la expresión dada para la función de onda CI del estado fundamental del ejemplo de la Sección 13.21.

13.66 En el ejemplo de la Sección 13.21, verifique las expresiones dadas en términos de integrales sobre las funciones de base para (a) $\langle\Phi_2|\hat{H}|\Phi_2\rangle$; (b) $\langle\Phi_2|\hat{H}|\Phi_1\rangle$.

13.67 Para una función de onda CASSCF en la que los orbitales activos se toman como los que provienen de los OA $2s$ y $2p$, establezca el número de electrones activos y el máximo número de electrones excitados a orbitales virtuales en la función de onda del estado fundamental para (a) C_2; (b) N_2; (c) O_2; (d) F_2.

CAPÍTULO 14

Teoremas del virial y de Hellmann-Feynman

14.1 TEOREMA DEL VIRIAL

En este capítulo, discutiremos dos teoremas que ayudan a comprender el enlace químico. Comenzamos con el teorema del virial.

Sea $\hat{H}$ el Hamiltoniano independiente del tiempo de un sistema en el estado estacionario ψ:

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{14.1}$$

Sea $\hat{A}$ un operador lineal, independiente del tiempo. Consideremos la integral

$$\int \psi^*[\hat{H},\hat{A}]\psi\, d\tau = \langle\psi|\hat{H}\hat{A} \quad \hat{A}\hat{H}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\hat{A}\psi\rangle - E\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \tag{14.2}$$

donde hemos usado (14.1). Ya que $\hat{H}$ es hermítico, tenemos

$$\langle\psi|\hat{H}|\hat{A}\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\hat{H}|\psi\rangle^* = E^*\langle\hat{A}\psi|\psi\rangle^* = E\langle\psi|\hat{A}\psi\rangle = E\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$$

y la Ecuación (14.2) se transforma en

$$\int \psi^*[\hat{H},\hat{A}]\psi\, d\tau = 0 \tag{14.3}$$

La Ecuación (14.3) es el *teorema del hipervirial*. [Para algunas de sus aplicaciones, *véase* J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1462 (1960); J.H. Epstein y S.T. Epstein, *Am. J. Phys*, **30**, 266 (1962).] En la deducción de (14.3) hemos usado la propiedad de hermiticidad de $\hat{H}$. La demostración de que $\hat{p}_x$ y $\hat{p}_x^2$ son hermíticos y, por tanto, $\hat{H}$ es hermítico, requiere que ψ se anule en $\pm\infty$ [*véase* Ecuación (7.17)]. Por tanto, el teorema del hipervirial no es aplicable a los estados estacionarios del continuo, para los que ψ no se anula en el ∞.

Vamos a deducir ahora el teorema del virial a partir de (14.3). Elegímos el operador $\hat{A}$ de la forma

$$\sum_i \hat{q}_i\hat{p}_i = -i\hbar\sum_i q_i\frac{\partial}{\partial q_i} \tag{14.4}$$

donde la suma se extiende a las coordenadas cartesianas de las n partículas. (La partícula 1 tiene las coordenadas cartesianas q_1, q_2 y q_3 y las componentes del momento lineal p_1, p_2 y p_3. En este capítulo, el símbolo q indica una coordenada *cartesiana*.) Para evaluar $[\hat{H}, \hat{A}]$, usamos las Ecuaciones (5.4),(5.5) y (5.9) y el resultado del problema 5.2, para obtener

$$\left[\hat{H}, \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i\right] = \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i \hat{p}_i] = \sum_i \hat{q}_i [\hat{H}, \hat{p}_i] + \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i] \hat{p}_i$$

$$= i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - i\hbar \sum_i \frac{1}{m_i} \hat{p}_i^2 = i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - 2i\hbar \hat{T} \tag{14.5}$$

donde $\hat{T}$ y $\hat{V}$ son los operadores energía cinética y energía potencial del sistema. Sustituyendo la Ecuación (14.5) en la (14.3), obtenemos

$$\left\langle \psi \left| \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right| \psi \right\rangle = 2\langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle \tag{14.6}$$

Usando $\langle B \rangle$ para el promedio mecanocuántico de B, escribimos (14.6) como

$$\left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle \quad 2\langle T \rangle \tag{14.7}$$

La ecuación (14.7) es el ***teorema del virial*** mecanocuántico. Nótese que su validez está restringida a los estados estacionarios enlazantes. [La palabra *vires* es el término latino para "fuerzas"; en mecánica clásica, las derivadas de la energía potencial dan los valores opuestos de las componentes de la fuerza.]

Para ciertos sistemas, el teorema del virial adopta una forma simple. Para discutir estos sistemas, introducimos el concepto de función homogénea. Decimos que una función de varias variables, $f(x_1, x_2, ..., x_j)$ es ***homogénea de grado*** n, si satisface

$$f(sx_1, sx_2, ..., sx_j) = s^n f(x_1, x_2, ..., x_j) \tag{14.8)*$$

donde s es un parámetro arbitrario. Por ejemplo, la función

$$g = \frac{1}{x^3} + \frac{1}{y^3} + \frac{1}{z^3} + \frac{x}{y^2 z^2}$$

es homogénea de grado -3, ya que

$$g(sx, sy, sz) = \frac{1}{s^3 x^2} + \frac{1}{s^3 y^3} + \frac{1}{s^3 z^3} + \frac{sx}{s^2 y^2 s^2 z^2} = s^{-3} g(x, y, z)$$

El *teorema de Euler* para funciones homogéneas establece que, si $f(x_1, x_2, ..., x_j)$ es homogénea de grado n, entonces

$$\sum_{k\ 1}^{j} x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = nf \tag{14.9}$$

El teorema se demuestra del siguiente modo. Sean

$$u_1 = sx_1, \qquad u_2 = sx_2, \qquad ..., \qquad u_j = sx_j$$

Usando la regla de la cadena para la derivada parcial con respecto a s del primer miembro de la Ecuación (14.8), obtenemos

$$\frac{\partial f(u_1,...,u_j)}{\partial s} = \frac{\partial f}{\partial u_1}\frac{\partial u_1}{\partial s} + \frac{\partial f}{\partial u_2}\frac{\partial u_2}{\partial s} + \cdots + \frac{\partial f}{\partial u_j}\frac{\partial u_j}{\partial s}$$

$$= x_1\frac{\partial f}{\partial u_1} + x_2\frac{\partial f}{\partial u_2} + \cdots + x_j\frac{\partial f}{\partial u_j} = \sum_{k=1}^{j} x_k\frac{\partial f}{\partial u_k}$$

La derivada parcial de la ecuación (14.8) con respecto a s es, por tanto

$$\sum_{k=1}^{j} x_k \frac{\partial f(u_1,...,u_j)}{\partial u_k} = ns^{n-1}f(x_1,...,x_j) \tag{14.10}$$

Haciendo $s = 1$, de forma que $u_i = x_i$, la Ecuación (14.10) se transforma en la (14.9), lo que completa la demostración.

Volvamos ahora al teorema del virial (14.7). Si V es una función homogénea de grado n, cuando se expresa en coordenadas cartesianas, el teorema de Euler da

$$\sum_i q_i\frac{\partial V}{\partial q_i} = nV \tag{14.11}$$

y el teorema del virial (14.7) se simplifica como sigue:

$$2\langle T\rangle = n\langle V\rangle \tag{14.12*}$$

para un estado estacionario ligado. Ya que (Problema 6.29)

$$\langle T\rangle + \langle V\rangle = E \tag{14.13}$$

podemos escribir (14.12) de otras dos formas:

$$\langle V\rangle = \frac{2E}{n+2} \tag{14.14}$$

$$\langle T\rangle = \frac{nE}{n+2} \tag{14.15}$$

EJEMPLO Aplique el teorema del virial a: (a) el oscilador armónico unidimensional; (b) el átomo de hidrógeno; (c) el átomo polielectrónico.

(a) Para el oscilador arónico unidimensional, $V = \frac{1}{2}kx^2$, que es homogénea de grado $n = 2$. Las ecuaciones (14.12) y (14.14) dan

$$\langle T\rangle = \langle V\rangle = \tfrac{1}{2}E = \tfrac{1}{2}h\nu(v + \tfrac{1}{2}) \tag{14.16}$$

Este resultado se comprobó para el estado fundamental en el Problema 4.12.

(b) Para el átomo de H, $V = -e'^2/(x^2+y^2+z^2)^{1/2}$ en coordenadas cartesianas. V es una función homogénea de grado -1. Por tanto, obtenemos el resultado

$$2\langle T\rangle = -\langle V\rangle \tag{14.17}$$

que se comprobó para el estado fundamental en el Problema 6.30. Para cualquier estado ligado estacionario del átomo de hidrógeno,

$$\langle V\rangle = 2E \quad \text{y} \quad \langle T\rangle = \quad E \tag{14.18}$$

(c) Para un átomo polielectrónico, despreciando la interacción espín-órbita,

$$V = -Ze'^2 \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e'^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}}$$

Reemplazando cada una de las $3n$ coordenadas por s veces la coordenada, encontramos que V es homogénea de grado -1. Por tanto, las Ecuaciones (14.17) y (14.18) valen para cualquier átomo.

Consideremos ahora las moléculas. En la aproximación de Born-Oppenheimer, la función de onda molecular es [Ecuación (13.12)]

$$\psi = \psi_{\text{el}}(q_i; q_\alpha)\psi_N(q_\alpha)$$

donde q_i y q_α simbolizan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. La función ψ_{el} se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica (13.7):

$$\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el}}(q_i; q_\alpha) = E_{\text{el}}(q_\alpha)\psi_{\text{el}}(q_i; q_\alpha)$$

donde E_{el} es la energía electrónica, y donde

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el}} \tag{14.19}$$

$$\hat{T}_{\text{el}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \tag{14.20}$$

$$\hat{V}_{\text{el}} = -\sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{[(x_i - x_\alpha)^2 + (y_i - y_\alpha)^2 + (z_i - z_\alpha)^2]^{1/2}}$$
$$+ \sum_i \sum_{j>i} \frac{e'^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \tag{14.21}$$

Supongamos que el sistema está en el estado electrónico estacionario ψ_{el}. Si ponemos el subíndice "el" a $\hat{H}$ y a ψ en la Ecuación (14.1) y consideramos las variables de ψ_{el} como las coordenadas electrónicas q_i (interpretando las coordenadas nucleares q_α) como parámetros, se observa entonces que la deducción del teorema del virial (14.7) parece ser válida para los operadores energía cinética electrónica y potencial, y tenemos

$$2\langle \psi_{\text{el}} | \hat{T}_{\text{el}} | \psi_{\text{el}} \rangle = \left\langle \psi_{\text{el}} \left| \sum_i q_i \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_i} \right| \psi_{\text{el}} \right\rangle \tag{14.22}$$

Vista como una función de las coordenadas electrónicas, V_{el} *no es* una función homogénea, ya que

$$[(sx_i - x_\alpha)^2 + (sy_i \quad y_\alpha)^2 + (sz_i - z_\alpha)^2] \;\; ^{1/2}$$
$$\neq s^{-1}[(x_i \quad x_\alpha)^2 + (y_i - y_\alpha)^2 + (z_i - z_\alpha)^2] \;\; ^{1/2}$$

Así pues, el teorema del virial para las energías cinética electrónica y potencial de una molécula no tiene la forma simple (14.17), válida para átomos. Podemos, sin embargo, tomar V_{el} como una función de las coordenadas cartesianas, electrónicas y nucleares. Desde este punto de vista, V_{el} es una función homogénea de grado -1, ya que

$$[(sx_i - sx_\alpha)^2 + (sy_i - sy_\alpha)^2 + (sz_i - sz_\alpha)^2]^{-1/2}$$
$$= s \;\; ^1[(x_i - x_\alpha)^2 + (y_i - y_\alpha)^2 + (z_i - z_\alpha)^2] \;\; ^{1/2}$$

Por tanto, considerando V_{el} como una función de las coordenadas cartesianas electrónicas y nucleares, y aplicando el teorema de Euler (14.9), tenemos

$$\sum_i q_i \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_i} + \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} = -V_{\text{el}}$$

Usando esta ecuación en (14.22), tenemos

$$2\langle \psi_{\text{el}}|\hat{T}_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = -\langle \psi_{\text{el}}|\hat{V}_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle - \left\langle \psi_{\text{el}} \left| \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \right| \psi_{\text{el}} \right\rangle \tag{14.23}$$

que contiene un término adicional si comparamos con el teorema del virial (14.17). Consideremos este término extra. Tenemos

$$\left\langle \psi_{\text{el}} \left| \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \right| \psi_{\text{el}} \right\rangle = \sum_\alpha q_\alpha \int \psi_{\text{el}}^* \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \psi_{\text{el}} d\tau_{\text{el}} \quad .$$

donde sacamos la coordenada nuclear q_α fuera de la integral sobre las coordenadas electrónicas. En la Sección 14.4, demostraremos que [*véase* la frase que sigue a la Ecuación (14.72)]

$$\int \psi_{\text{el}}^* \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \psi_{\text{el}}\, d\tau_{\text{el}} = \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \tag{14.24}$$

[La Ecuación (14.24) es un ejemplo del teorema de Hellmann-Feynman.] Usando estas dos últimas ecuaciones en el teorema del virial electrónico molecular (14.23), tenemos

$$2\langle \psi_{\text{el}}|\hat{T}_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = -\langle \psi_{\text{el}}|\hat{V}_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle - \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial q_\alpha}$$

$$2\,\langle T_{\text{el}}\rangle = -\,\langle V_{\text{el}}\rangle - \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} \tag{14.25}$$

donde q_α son las coordenadas *cartesianas* nucleares. Usando

$$\langle T_{\text{el}}\rangle + \langle V_{\text{el}}\rangle = E_{\text{el}} \tag{14.26}$$

podemos eliminar $\langle T_{\text{el}}\rangle$ o $\langle V_{\text{el}}\rangle$ a partir de (14.25).

Consideremos ahora una molécula diatómica. La energía electrónica es una función de R, la distancia internuclear: $E = E_{\text{el}}(R)$. La suma en (14.25) se extiende sobre las coordenadas cartesianas x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b. Tenemos

$$\frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial x_a} = \frac{dE_{\text{el}}}{dR}\frac{\partial R}{\partial x_a}, \qquad \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial x_b} = \frac{dE_{\text{el}}}{dR}\frac{\partial R}{\partial x_b}$$

$$R = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2]^{1/2}$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_a} = \frac{x_a - x_b}{R}, \qquad \frac{\partial R}{\partial x_b} = \frac{x_b - x_a}{R} \tag{14.27}$$

con ecuaciones similares para las coordenadas y y z. La suma en (14.25) se convierte en

$$\sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial E_{\text{el}}}{\partial q_\alpha} = \frac{1}{R}\frac{dE_{\text{el}}}{dR}[x_a(x_a - x_b) + x_b(x_b - x_a) + y_a(y_a - y_b) + y_b(y_b - y_a) + z_a(z_a - z_b) + z_b(z_b - z_a)]$$

$$\sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial E_{\mathrm{el}}}{\partial q_\alpha} = R\frac{dE_{\mathrm{el}}}{dR}$$

El teorema del virial (14.25) para una molécula diatómica se convierte en

$$2\langle T_{\mathrm{el}}\rangle = -\langle V_{\mathrm{el}}\rangle - R\frac{dE_{\mathrm{el}}}{dR} \tag{14.28}$$

Usando (14.26), tenemos las dos formas alternativas

$$\langle T_{\mathrm{el}}\rangle = -E_{\mathrm{el}} - R\frac{dE_{\mathrm{el}}}{dR} \tag{14.29}$$

$$\langle V_{\mathrm{el}}\rangle = 2E_{\mathrm{el}} + R\frac{dE_{\mathrm{el}}}{dR} \tag{14.30}$$

Al deducir el teorema del virial electrónico molecular (14.25), hemos omitido la repulsión internuclear

$$V_{NN} = \sum_{\beta}\sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{[(x_\alpha - x_\beta)^2 + (y_\alpha - y_\beta)^2 + (z_\alpha - z_\beta)^2]^{1/2}} \tag{14.31}$$

del Hamiltoniano electrónico (14.19) a (14.21). Tomemos

$$V = V_{\mathrm{el}} + V_{NN}$$

donde V_{el} viene dado por (14.21). Reescribimos la ecuación de Schrödinger electrónica $\hat{H}_{\mathrm{el}}\psi_{\mathrm{el}} = E_{\mathrm{el}}\psi_{\mathrm{el}}$ como [Ecuación (13.4)]

$$(\hat{T}_{\mathrm{el}} + \hat{V})\psi_{\mathrm{el}} = U(q_\alpha)\psi_{\mathrm{el}}$$

donde

$$U(q_\alpha) = E_{\mathrm{el}}(q_\alpha) + V_{NN}$$

$U(q_\alpha)$ es la función energía potencial para el movimiento nuclear. Veamos qué ocurre con el segundo miembro de (14.25) cuando añadimos V_{NN} a V_{el} y a E_{el}. Tenemos

$$-\int \psi_{\mathrm{el}}^*(\hat{V}_{\mathrm{el}} + V_{NN})\psi_{\mathrm{el}}d\tau_{\mathrm{el}} - \sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial U}{\partial q_\alpha}$$
$$= -\langle\psi_{\mathrm{el}}|\hat{V}_{\mathrm{el}}|\psi_{\mathrm{el}}\rangle - V_{NN} - \sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial E_{\mathrm{el}}}{\partial q_\alpha} - \sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial V_{NN}}{\partial q_\alpha} \tag{14.32}$$

Ya que V_{NN} es una función homogénea de las coordenadas cartesianas nucleares de grado -1, el teorema de Euler da

$$\sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial V_{NN}}{\partial q_\alpha} = -V_{NN}$$

y la Ecuación (14.32) se transforma en

$$-\langle\psi_{\mathrm{el}}|\hat{V}_{\mathrm{el}} + V_{NN}|\psi_{\mathrm{el}}\rangle - \sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial U}{\partial q_\alpha} = -\langle\psi_{\mathrm{el}}|\hat{V}_{\mathrm{el}}|\psi_{\mathrm{el}}\rangle - \sum_{\alpha} q_\alpha \frac{\partial E_{\mathrm{el}}}{\partial q_\alpha} \tag{14.33}$$

La substitución de (14.33) en (14.25) da

$$2\langle\psi_{\text{el}}|\hat{T}_{\text{el}}|\psi_{\text{el}}\rangle = -\langle\psi_{\text{el}}|\hat{V}_{\text{el}} + V_{NN}|\psi_{\text{el}}\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha}\frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}}$$

$$2\langle T_{\text{el}}\rangle = -\langle V\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha}\frac{\partial U}{\partial q_{\alpha}} \tag{14.34}$$

de forma que el teorema del virial electrónico molecular es válido independientemente que de se incluya o no la repulsión internuclear. A las Ecuaciones (14.28) a (14.30) para moléculas diatómicas, les corresponden

$$2\langle T_{\text{el}}\rangle = -\langle V\rangle - R(dU/dR) \tag{14.35}$$

$$\langle T_{\text{el}}\rangle = -U - R(dU/dR) \tag{14.36}$$

$$\langle V\rangle = 2U + R(dU/dR) \tag{14.37}$$

El cero de la energía potencial $V = V_{\text{el}} + V_{NN}$ corresponde a situar a todas las partículas (electrones y núcleos) infinitamente alejadas unas de otras. Por tanto, $U(R)$ en (14.35) a (14.37) no tiende a cero en $R - \infty$, sino que tiende a la suma de las energías de los átomos separados, que es negativa.

Para moléculas poliatómicas, la Ecuación (14.34) puede escribirse como

$$2\langle T_{\text{el}}\rangle = -\langle V\rangle - \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha} R_{\alpha\beta}(\partial U/\partial R_{\alpha\beta})$$

donde la suma se extiende a todas las distancias internucleares, o solamente, a las longitudes de enlace; pueden encontrarse demostraciones en R.G. Parr y J.E. Brown, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4849 (1968) y B. Nelander, *J. Chem. Phys.*, **51**, 469 (1969).

Las verdaderas funciones de onda para un sistema en el que V es una función homogénea de las coordenadas, debe satisfacer la forma del teorema del virial (14.12). ¿Qué determina que una función de onda *aproximada*, para tal sistema, satisfaga (14.12)? La respuesta es que introduciendo un parámetro variacional como un multiplicador de cada coordenada cartesiana, y eligiendo este parámetro de tal modo que minimice la integral variacional, podemos hacer que cualquier función de prueba variacional satisfaga el teorema del virial. (Para la demostración, *véase* Kauzmann, página 229.) Este proceso se conoce con el nombre de *escalado*, y el parámetro variacional que multiplica a cada coordenada recibe el nombre de *factor de escala*. Para una función de prueba molecular, el parámetro de escala debe introducirse en las coordenadas cartesianas nucleares, así como en las coordenadas electrónicas.

Consideremos algunos ejemplos. La función de onda perturbativa de orden cero (9.49) para un átomo helioide no tiene factor de escala y, por tanto, no satisface el teorema del virial. Si calculáramos $\langle T\rangle$ y $\langle V\rangle$ por (9.49), encontraríamos que $2\langle T\rangle \neq -\langle V\rangle$; *véase* Problema 14.4. La función de prueba Heitler-London para el H_2 [Ecuación (13.101)], no tiene factor de escala, y no satisface el teorema del virial. La función de Wang-Heitler-London, que usa un exponente orbital determinado variacionalmente, satisface el teorema del virial. Las funciones de onda Hartree-Fock satisfacen el teorema del virial; repárese en el factor de escala en las funciones de base de Slater (11.14).

14.2 TEOREMA DEL VIRIAL Y ENLACE QUÍMICO

Usemos ahora el teorema del virial para examinar los cambios en la energía cinética y potencial electrónica que tienen lugar cuando se forma un enlace químico covalente en una molécula

diatómica. Para la formación de un enlace estable, la curva $U(R)$ debe tener un mínimo profundo. En este mínimo, tenemos

$$\left.\frac{dU}{dR}\right|_{R_e} = 0 \tag{14.38}$$

y las Ecuaciones (14.35) a (14.37) se transforman en

$$2\left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{R_e} = -\left.\langle V\rangle\right|_{R_e} \tag{14.39}$$

$$\left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{R_e} = -U(R_e) \tag{14.40}$$

$$\left.\langle V\rangle\right|_{R_e} = 2U(R_e) \tag{14.41}$$

Estas ecuaciones se parecen a las correspondientes a los átomos [Ecuaciones (14.17) y (14.18)]. En $R = \infty$ tenemos los átomos separados, y el teorema del virial atómico da

$$2\left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{\infty} = -\left.\langle V\rangle\right|_{\infty} \tag{14.42}$$

$$\left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{\infty} = -U(\infty) \tag{14.43}$$

$$\left.\langle V\rangle\right|_{\infty} = 2U(\infty) \tag{14.44}$$

donde $U(\infty)$ es la suma de las energías de los dos átomos separados. Tenemos

$$\left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{R_e} - \left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{\infty} = U(\infty) - U(R_e) \tag{14.45}$$

$$\left.\langle V\rangle\right|_{R_e} - \left.\langle V\rangle\right|_{\infty} = 2[U(R_e) - U(\infty)] \tag{14.46}$$

Para que haya enlace, se ha de cumplir que $U(R_e) < U(\infty)$. Por tanto, las Ecuaciones (14.45) y (14.46) ponen de manifiesto que la energía potencial molecular media en R_e es *menor* que la suma de las energías potenciales de los átomos separados, mientras que la energía cinética molecular media es *mayor* en R_e que en ∞. La energía potencial disminuye dos veces lo que aumenta la energía cinética, lo que se debe a que los electrones se sienten atraídos por ambos núcleos y, quizás, a un aumento en los exponentes orbitales en la molécula (*véase* Sección 13.5). La energía de disociación de equilibrio (13.9) es $D_e = \frac{1}{2}[\langle V\rangle|_\infty - \langle V\rangle|_{R_e}]$.

Consideremos el comportamiento de las energías potencial y cinética medias para un valor de R grande. Las interacciones entre átomos a grandes distancias se denominan *fuerzas de van der Waals.* Para dos átomos neutros con al menos uno de ellos en un estado S, la teoría de perturbaciones mecanocuántica muestra que la fuerza de atracción de van der Waals es proporcional a $1/R^7$, y la energía potencial se comporta como

$$U(R) \approx U(\infty) - \frac{A}{R^6}, \qquad R \text{ grande} \tag{14.47}$$

donde A es una constante positiva. (*Véase* Kauzmann, Capítulo 13.) Esta expresión fué deducida por primera vez por London de modo que las fuerzas de van der Waals entre átomos neutros se llaman *fuerzas de London* o *fuerzas de dispersión.* (Recuérdese la discusión casi al final de la Sección 13.7)

La substitución de (14.47) para U y dU/dR en (14.36) y (14.37), y el uso de (14.43) y (14.44), dan

$$\langle V\rangle \approx \left.\langle V\rangle\right|_{\infty} + \frac{4A}{R^6}, \qquad R \text{ grande} \tag{14.48}$$

$$\langle T_{\rm el}\rangle \approx \left.\langle T_{\rm el}\rangle\right|_{\infty} - \frac{5A}{R^6}, \qquad R \text{ grande} \tag{14.49}$$

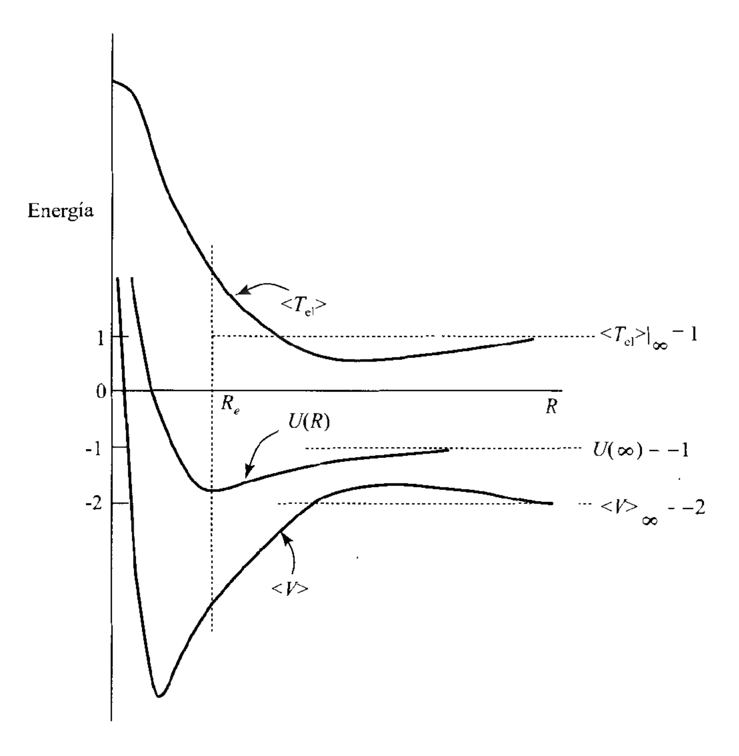


FIGURA 14.1 Variación de la energía potencial y cinética medias de una molécula diatómica. La unidad de energía se toma como la energía cinética electrónica de los átomos separados

Por tanto, conforme R decrece desde infinito, al principio la energía potencial media aumenta, mientras que la energía cinética media disminuye. La combinación de estos resultados con los que obtuvimos para $\langle V\rangle|_{R_e}$ y $\langle T\rangle|_{R_e}$, pone de manifiesto que $\langle V\rangle$ debe tener un máximo en algún lugar situado entre R_e e infinito, y que $\langle T_{\text{el}}\rangle$ debe pasar por un mínimo en esta región.

Para R mucho menor que R_e, podemos usar (13.84) y (13.8) para escribir

$$U(R) \approx \frac{Z_a Z_b e'^2}{R} + E_{\text{AU}} + aR^2, \qquad R \text{ pequeño} \tag{14.50}$$

donde E_{AU} es la energía de los átomos unidos. El teorema del virial da entonces

$$\langle T_{\text{el}}\rangle \approx \quad E_{\text{AU}} \quad 3aR^2, \qquad R \text{ pequeño}$$

$$\langle V\rangle \approx \frac{Z_a Z_b e'^2}{R} + 2E_{\text{AU}} + 4aR^2, \qquad R \text{ pequeño}$$

El teorema del virial (14.18) se satisface para los átomos unidos: $\langle T_{\text{el}}\rangle|_0 = -E_{\text{AU}}$, y $\langle V_{\text{el}}\rangle|_0 = 2E_{\text{AU}}$. Por tanto,

$$\langle T_{\text{el}}\rangle \approx \langle T_{\text{el}}\rangle|_0 - 3aR^2, \qquad R \text{ pequeño} \tag{14.51}$$

$$\langle V\rangle \approx \frac{Z_a Z_b e'^2}{R} + \langle V_{\text{el}}\rangle|_0 + 4aR^2, \qquad R \text{ pequeño} \tag{14.52}$$

$\langle V\rangle$ tiende a infinito conforme R tiende a cero, debido a la repulsión internuclear.

Una vez analizado el comportamiento general de $\langle V\rangle$ y $\langle T_{\text{el}}\rangle$ como funciones de R, dibujamos ahora las curvas de la Figura 14.1. Esta figura no corresponde a una molécula en particular, pero

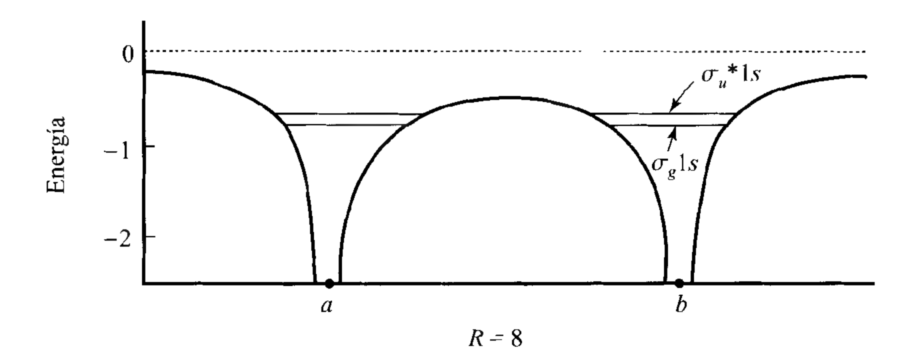


FIGURA 14.2 Energía potencial a lo largo del eje internuclear para el movimiento electrónico para separaciones internucleares grandes. Se emplean unidades atómicas

recuerda las curvas conocidas del H_2 y del H_2^+ [W. Kolos y L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3663 (1964); Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Volumen 1, página 36].

¿Cómo podemos explicar los cambios en la energía cinética y potencial medias con R? Consideremos el H_2^+. La función energía potencial electrónica es

$$V_{\text{el}} = -\frac{e'^2}{r_a} - \frac{e'^2}{r_b} \tag{14.53}$$

Si representamos V_{el} por puntos sobre el eje molecular para valores grandes de R, obtenemos una curva como la de la Figura 14.2, que se parece a dos curvas de energía potencial del átomo de hidrógeno (Figura 6.6) colocadas una al lado de la otra. Vimos que el solapamiento de los OA 1s que tiene lugar al formarse la molécula aumenta la densidad de probabilidad de carga entre los núcleos para el estado fundamental. Sin embargo, la Figura 14.2 muestra que la energía potencial es relativamente *alta* en la región intermedia entre los núcleos cuando R es grande. Así, $\langle V\rangle$ crece inicialmente conforme R decrece desde infinito. Consideremos ahora la energía cinética. El principio de incertidumbre (5.13) establece que $(\Delta x)^2(\Delta p_x)^2 \geq \hbar^2/4$. Para un estado estacionario, $\langle p_x\rangle$ es cero [*véanse* la Ecuación (3.92) y el Problema 14.6] y (5.11) da $(\Delta p_x)^2 = \langle p_x^2\rangle$. Por tanto, un valor pequeño de $(\Delta x)^2$ implica un valor grande de $\langle p_x^2\rangle$ y un valor grande de la energía cinética media (que es igual a $\langle p^2\rangle/2m$). Así pues, una ψ_{el} compacta corresponde a una energía cinética electrónica grande. En los átomos separados, la función de onda se concentra en dos regiones, más bien pequeñas, alrededor de cada núcleo (Figura 6.7). En los momentos iniciales de formación de la molécula, la acumulación de densidad de probabilidad entre los núcleos es consecuencia de tener una función de onda que es menos compacta que en los átomos separados. Así, conforme R decrece desde el infinito, la energía cinética electrónica inicialmente decrece. Las energías E_{el} de los dos estados más bajos del H_2^+ se han indicado en la Figura 14.2. Para valores grandes de R, la región entre los núcleos está clásicamente prohibida, pero es accesible de acuerdo con la mecánica cuántica (efecto túnel).

Veamos ahora qué ocurre cuando R decrece todavía más. Al representar (14.53) para un valor intermedio de R, encontramos que la región entre los núcleos es una región de *baja* energía potencial, ya que un electrón en esta región sufre fuertes atracciones por parte de ambos núcleos. (*Véase* Figura 14.3) Por tanto, para valores intermedios de R el aumento de carga por solapamiento entre los núcleos provoca la disminución de la energía potencial. Para valores intermedios de R, la función de onda se hace más compacta, comparada con la de valores grandes de R, lo que da lugar a un crecimiento en $\langle T_{\text{el}}\rangle$ conforme se reduce R. De hecho, vemos en la Figura 14.1 y en

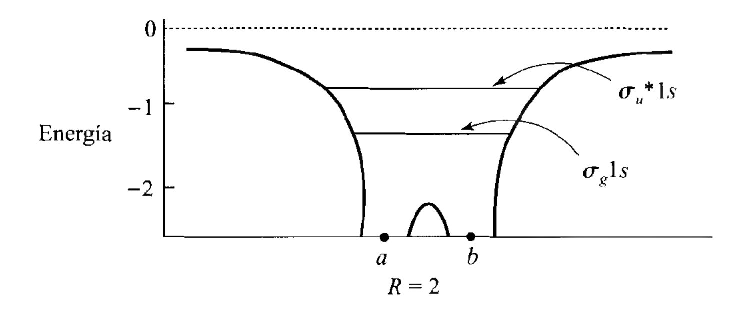


FIGURA 14.3 Energía potencial a lo largo del eje internuclear para el movimiento electrónico en el H_2^+ a una distancia internuclear intermedia.

la Ecuación (14.45) que $\langle T_{el}\rangle$ es *mayor* que R_e en la molécula que en los átomos separados; por tanto, la función de onda molecular en R_e es más compacta que las funciones de onda de los átomos separados.

Para valores de R muy pequeños, la energía potencial media tiende a infinito, debido a la repulsión internuclear. *Sin embargo*, para $R = R_e$, la Figura 14.1 muestra que $\langle V\rangle$ decrece todavía bruscamente al disminuir R, y es el aumento de $\langle T_{el}\rangle$, y no la repulsión nuclear, lo que causa que la curva $U(R)$ crezca conforme R disminuye con respecto a R_e. La contracción de la función de onda molecular en una región más pequeña, con el consiguiente aumento de $\langle T_{el}\rangle$, es más importante que la repulsión internuclear como causa de la repulsión inicial entre los átomos.

14.3 TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN

Consideremos un sistema con un Hamiltoniano independiente del tiempo, $\hat{H}$, que contiene parámetros. Un ejemplo obvio es el Hamiltoniano electrónico molecular (13.5), que depende paramétricamente de las coordenadas nucleares. Sin embargo, el Hamiltoniano de cualquier sistema contiene parámetros. Por ejemplo, el Hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \tfrac{1}{2}kx^2 \tag{14.54}$$

La constante de fuerza k es un parámetro, como lo es la masa m. Pese a que $\hbar$ es una constante, podemos considerarla también como un parámetro. Las energías estacionarias E_n son funciones de los mismos parámetros que $\hat{H}$. Por ejemplo, para el oscilador armónico, tenemos

$$E_n = (v + \tfrac{1}{2})h\nu = (v + \tfrac{1}{2})\hbar(k/m)^{1/2} \tag{14.55}$$

Las funciones de onda de los estados estacionarios dependen también de los parámetros de $\hat{H}$. Investiguemos como varía E_n con cada uno de los parámetros. Más específicamente, sea λ uno de los parámetros. Queremos saber lo que vale $\partial E_n/\partial\lambda$, donde la derivada parcial se toma manteniendo todos los demás parámetros constantes.

Comenzamos con la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \tag{14.56}$$

donde ψ_n son las funciones propias normalizadas de los estados estacionarios. Debido a la normalización,

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \tag{14.57}$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \tag{14.58}$$

La integral en (14.57) es una integral definida en todo el espacio, y su valor depende paramétricamente de λ, ya que $\hat{H}$ y ψ_n dependen de λ. Suponiendo que el integrando se comporta bien, podemos obtener la derivada de la integral con respecto al parámetro derivando el integrando con respecto al parámetro e integrando después. (Recuérdese el Problema 8.11b). Así pues,

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda}(\psi_n^* \hat{H} \psi_n) d\tau = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{H} \psi_n) d\tau \tag{14.59}$$

Tenemos

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{H} \psi_n) = \frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{T} \psi_n) + \frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{V} \psi_n) \tag{14.60}$$

El operador energía potencial es simplemente la multiplicación por V, de forma que

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{V} \psi_n) = \frac{\partial V}{\partial \lambda} \psi_n + V \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \tag{14.61}$$

El parámetro λ aparece en el operador energía cinética como parte del factor que multiplica a una o más derivadas con respecto a las coordenadas. Por ejemplo, tomando λ como la masa de la partícula, tenemos para el problema de una partícula

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\lambda} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{T} \psi) = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \right]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2\lambda^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\lambda} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \right)$$

ya que podemos cambiar el orden de las derivadas parciales sin que el resultado se vea afectado. Podemos escribir esta última ecuación como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{T} \psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{T}}{\partial \lambda} \right) \psi_n + \hat{T} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right) \tag{14.62}$$

donde $(\partial \hat{T} / \partial \lambda)$ se obtiene derivando $\hat{T}$ con respecto a λ, como si fuera una función en lugar de un operador. Pese a que hemos obtenido (14.62) para una $\hat{T}$ y λ específicas, los mismos argumentos muestran su validez general. Combinando (14.62) y (14.61), escribimos

$$\frac{\partial}{\partial \lambda}(\hat{H} \psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \psi_n + \hat{H} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right) \tag{14.63}$$

La Ecuación (14.59) se transforma en

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \tag{14.64}$$

Para la primera integral de (14.64), tenemos

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau - E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \tag{14.65}$$

La propiedad de hermiticidad de $\hat{H}$ y la Ecuación (14.56) dan para la última integral de (14.64)

$$\int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n)^* d\tau = E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau$$

Por tanto,

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \tag{14.66}$$

La función de onda está normalizada; por tanto,

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1, \qquad \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \psi_n d\tau = 0$$

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = 0 \tag{14.67}$$

Usando (14.67) en (14.66), obtenemos

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \qquad \textbf{(14.68)*}$$

La Ecuación (14.68) es el ***teorema de Hellmann-Feynman generalizado***. [Para una discusión sobre el origen del teorema de Hellmann-Feynman y otros relacionados, *véase* J.I. Musher, *Am. J. Phys.*, **34**, 267 (1966).]

EJEMPLO Aplíquese el teorema de Hellmann-Feynman generalizado a un oscilador armónico unidimensional, tomando la constante de fuerza como parámetro λ.

Para el oscilador armónico, $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + \frac{1}{2}kx^2$, y $\partial \hat{H}/\partial k = \frac{1}{2}x^2$. Los niveles de energía son $E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu = (v + \frac{1}{2})h(k/m)^{1/2}/2\pi$. Tenemos $\partial E_v/\partial k = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})hk^{-1/2}m^{-1/2}/2\pi = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})h\nu/k$. La substitución en (14.68) da

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* x^2 \psi_v \, dx = (v + \tfrac{1}{2})h\nu/k \tag{14.69}$$

Hemos encontrado $\langle x^2 \rangle$ para cualquier estado estacionario del oscilador armónico sin evaluar ninguna integral. Este resultado lo obtuvimos también a partir del teorema del virial; *véase* la Ecuación (14.16). Para una tercera deducción, *véase* Eyring, Walter y Kimball, página 79.

La aplicación del teorema de Hellmann-Feynman al átomo hidrogenoide, con Z como parámetro, da (Problema 14.12a)

$$\int r^{-1}|\psi|^2 d\tau = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{n^2}\left(\frac{1}{a_0}\right) \tag{14.70}$$

Este resultado se obtuvo también usando el teorema del virial (*véase* Ecuación (14.18)).

El resultado de la teoría de perturbaciones de primer orden de la Ecuación (9.22) es un caso especial del teorema de Hellmann-Feynman (Problema 14.14).

Las funciones de onda Hartree-Fock (igual que las exactas) satisfacen el teorema de Hellmann-Feynman, siendo E_n la energía de Hartree-Fock. [*Véase* R.E. Stanton, *J. Chem. Phys.*, **36**, 1298 (1962).]

14.4 TEOREMA ELECTROSTÁTICO

Hellmann y Feynman aplicaron, independientemente, la Ecuación (14.68) a moléculas tomando λ como una coordenada nuclear cartesiana. Vamos a considerar sus resultados.

Como es usual, empleamos la aproximación de Born-Oppenheimer, resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica para una configuración nuclear fija [Ecuación (13.4)]:

$$\hat{H}\psi_{\text{el}} = (\hat{T}_{\text{el}} + \hat{V})\psi_{\text{el}} = U\psi_{\text{el}}$$

La energía potencial V es

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{el}} + \hat{V}_{NN}$$

$\hat{T}_{\text{el}}$, $\hat{V}_{\text{el}}$ y $\hat{V}_{NN}$ vienen dadas por (14.20), (14.21) y (14.31). El Hamiltoniano $\hat{H}$ depende de las coordenadas nucleares como parámetros. Si x_δ es la coordenada x del núcleo δ, el teorema de Hellmann-Feynman generalizado (14.68) da

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = \int \psi_{\text{el}}^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial x_\delta} \psi_{\text{el}}\, d\tau_{\text{el}} \tag{14.71}$$

La parte de la energía cinética de $\hat{H}$ es independiente de las coordenadas nucleares, como puede verse en (14.20). Por tanto.

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = \int \psi_{\text{el}}^* \frac{\partial V}{\partial x_\delta} \psi_{\text{el}}\, d\tau_{\text{el}} \tag{14.72}$$

[Si hubiéramos omitido V_{NN} en V, habríamos obtenido la Ecuación (14.24), que se usó para deducir el teorema del virial electrónico molecular.] Tenemos

$$\frac{\partial V}{\partial x_\delta} - \frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial x_\delta} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_\delta} \tag{14.73}$$

A partir de (14.21), obtenemos

$$\frac{\partial V_{\text{el}}}{\partial x_\delta} = -\sum_i \frac{Z_\delta (x_i - x_\delta) e'^2}{r_{i\delta}^3} \tag{14.74}$$

donde $r_{i\alpha}$ es la distancia del electrón i al núcleo δ. Para obtener $\partial V_{NN}/\partial x_\delta$, sólo necesitamos considerar los términos de repulsión internuclear que implican al núcleo δ; por tanto,

$$\frac{\partial V_{NN}}{\partial x_\delta} = \frac{\partial}{\partial x_\delta} \sum_{\alpha \neq \delta} \frac{Z_\alpha Z_\delta e'^2}{[(x_\alpha - x_\delta)^2 + (y_\alpha - y_\delta)^2 + (z_\alpha - z_\delta)^2]^{1/2}} = \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e'^2 \frac{x_\alpha - x_\delta}{R_{\alpha\delta}^3}$$

donde $R_{\alpha\delta}$ es la distancia entre los núcleos α y δ. Ya que $\partial V_{NN}/\partial x_\delta$ no incluye las coordenadas electrónicas y la función ψ_{el} está normalizada, (14.72) se transforma en

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = -Z_\delta e'^2 \int |\psi_{\text{el}}|^2 \sum_i \frac{x_i - x_\delta}{r_{i\delta}^3} d\tau_{\text{el}} + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta e'^2 \frac{x_\alpha - x_\delta}{R_{\alpha\delta}^3} \tag{14.75}$$

Consideremos la integral de (14.75). Usando la Ecuación (13.131) con $B(\mathbf{r}_i) = (x_i - x_\delta)/r_{i\delta}^3$, obtenemos

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = -Z_\delta e'^2 \iiint \rho(x,y,z)\frac{x - x_\delta}{r_\delta^3}\,dx\,dy\,dz + \sum_{\alpha\neq\delta} Z_\alpha Z_\delta e'^2 \frac{x_\alpha - x_\delta}{R_{\alpha\delta}^3} \tag{14.76}$$

La variable r_δ es la distancia entre el núcleo δ y el punto (x, y, z) del espacio:

$$r_\delta = [(x - x_\delta)^2 + (y - y_\delta)^2 + (z - z_\delta)^2]^{1/2}$$

¿Cuál es el significado de (14.76)? En la aproximación de Born-Oppenheimer, $U(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, \dots)$ es la función energía potencial para el movimiento nuclear, y la ecuación de Schrödinger nuclear es

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 + U\right)\psi_N = E\psi_N \tag{14.77}$$

La cantidad $-\partial U/\partial x_\delta$ puede entenderse (*véase* Ecuación (5.32)] como la componente x de la fuerza efectiva sobre el núcleo δ debida a los otros núcleos y electrones. Además de (14.76), tenemos dos ecuaciones correspondientes a $\partial U/\partial_\delta$ y $\partial U/\partial z_\delta$; si $\mathbf{F}_\delta$ es la fuerza efectiva sobre el núcleo δ, entonces

$$\mathbf{F}_\delta = -\mathbf{i}\frac{\partial U}{\partial x_\delta} - \mathbf{j}\frac{\partial U}{\partial y_\delta} - \mathbf{k}\frac{\partial U}{\partial z_\delta} \tag{14.78}$$

$$\mathbf{F}_\delta = -Z_\delta e'^2 \iiint \rho(x,y,z)\frac{\mathbf{r}_\delta}{r_\delta^3}\,dx\,dy\,dz + e'^2 \sum_{\alpha\neq\delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{\mathbf{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3} \tag{14.79}$$

donde $\mathbf{r}_\delta$ es el vector desde el punto (x, y, a) al núcleo δ:

$$\mathbf{r}_\delta = \mathbf{i}(x_\delta - x) + \mathbf{j}(y_\delta - y) + \mathbf{k}(z_\delta - z)$$

y donde $\mathbf{R}_{\alpha\delta}$ es el vector desde el núcleo α al núcleo δ:

$$\mathbf{R}_{\alpha\delta} = \mathbf{i}(x_\delta - x_\alpha) + \mathbf{j}(y_\delta - y_\alpha) + \mathbf{k}(z_\delta - z_\alpha)$$

La Ecuación (14.79) tiene una interpretación física simple. Imaginemos a los electrones difuminados en una distribución de carga cuya densidad es $-e\rho(x, y, z)$. La fuerza sobre el núcleo δ ejercida por el elemento infinitesimal de carga electrónica $-e\rho\,dx\,dy\,dz$ es [Ecuación (6.56)]

$$-Z_\delta e'^2 \frac{\mathbf{r}_\delta}{r_\delta^3}\rho\,dx\,dy\,dz \tag{14.80}$$

y la integración de (14.80) muestra que la fuerza total ejercida sobre δ por esta hipotética nube de electrones viene dada por el primer término del segundo miembro de (14.79). El segundo término del segundo miembro de (14.79) es, claramente, la fuerza de la ley de Coulomb sobre el núcleo δ, debida a las repulsiones electrostáticas de los otros núcleos.

Por tanto, *la fuerza efectiva que actúa sobre un núcleo en una molécula se puede calcular por electrostática simple, como la suma de las fuerzas culombianas ejercidas por los otros núcleos y por un hipotética nube electrónica cuya densidad de carga $-e\rho(x, y, z)$ se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica.* Éste es el ***teorema electrostático de Hellmann-Feynman.*** La densidad de probabilidad electrónica depende de los parámetors que definen la configuración nuclear: $\rho = \rho(x, y, z; x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, \dots)$.

Es bastante razonable entender el teorema electrostático como una consecuencia de la aproximación de Born-Oppenheimer, ya que el rápido movimiento de los electrones permite que la

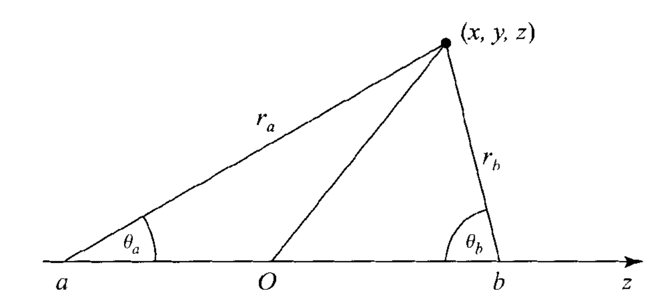


FIGURA 14.4 Sistema de coordenadas para una molécula diátomica. El origen está en O.

función de onda electrónica y la densidad de probabilidad se ajusten inmediatamente a los cambios en la configuración nuclear. El movimiento rápido de los electrones causa que los lentos núcleos "vean" a los electrones como una nube de carga, más que como partículas discretas. El hecho de que las fuerzas efectivas sobre los núcleos sean electrostáticas, confirma que no hay "fuerzas mecanocuánticas misteriosas" actuando en las moléculas.

Consideremos las implicaciones del teorema electrostático para el enlace químico en las moléculas diatómicas. Tomemos el eje internuclear como eje z (Figura 14.4). Por simetría, las componentes x e y de las fuerzas efectivas sobre los dos núcleos son cero. Para la componente z de la fuerza que actua sobre el núcleo a, tenemos [Ecuación (14.79)]

$$F_{z,a} = -Z_a e'^2 \iiint \rho \frac{z_a - z}{r_a^3}\, dx\, dy\, dz - \frac{Z_a Z_b e'^2}{R^2}$$

donde R es la distancia internuclear. En la Figura (14.4) vemos que $r_a \cos\theta_a = -z_a + z$ (z_a es negativa). Por tanto,

$$F_{z,a} = -Z_a e'^2 \iiint \rho \frac{\cos\theta_a}{r_a^2}\, dx\, dy\, dz - \frac{Z_a Z_b e'^2}{R^2} \tag{14.81}$$

De forma similar, obtenemos

$$F_{z,b} = -Z_b e'^2 \iiint \rho \frac{\cos\theta_b}{r_b^2}\, dx\, dy\, dz + \frac{Z_a Z_b e'^2}{R^2} \tag{14.82}$$

Usando $F_{z,a} = -\partial U/\partial z_a$ y la Ecuación (14.27), tenemos

$$F_{z,a} = -\frac{dU(R)}{dR}\frac{\partial R}{\partial z_a} = -\frac{dU}{dR}\frac{z_a - z_b}{R} = \frac{dU}{dR}\frac{\partial R}{\partial z_b} = -F_{z,b} \tag{14.83}$$

Las fuerzas efectivas sobre los núcleos a y b son iguales en magnitud y de dirección opuesta.

A partir de (14.81), la componente z de la fuerza efectiva sobre el núcleo a, causada por el elemento de carga electrónica en la región en torno a (x, y, z), es

$$e'^2 Z_a \rho \frac{\cos\theta_a}{r_a^2}\, dx\, dy\, dz \tag{14.84}$$

De forma similar, la componente z de la fuerza sobre el núcleo b resultante de esta carga es

$$-e'^2 Z_b \rho \frac{\cos\theta_b}{r_b^2}\, dx\, dy\, dz \tag{14.85}$$

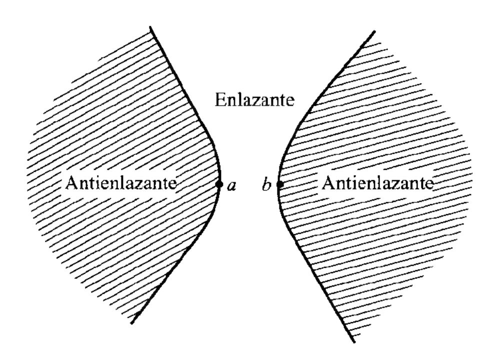


FIGURA 14.5 Sección transversal de las regiones enlazante y antienlazante en una molécula diatómica homonuclear. Para obtener las regiones tridimensionales, rotar la figura en torno al eje internuclear.

Un valor positivo de (14.84) o (14.85) corresponde a una fuerza en la dirección $+z$, esto es, hacia la derecha en la Figura 14.4. Cuando la fuerza sobre el núcleo a es algebraicamente mayor que la fuerza sobre el núcleo b, el elemento de carga eléctrica tiende a dirigirse de a hacia b. Por tanto, la carga electrónica que es enlazante está localizada en la región en la que

$$e'^2 Z_a \rho \frac{\cos\theta_a}{r_a^2}\, dx\, dy\, dz > -e'^2 Z_b \rho \frac{\cos\theta_b}{r_b^2}\, dx\, dy\, dz \tag{14.86}$$

Ya que la densidad de probabilidad ρ es no negativa, la división por ρ preserva la dirección del signo desigual, y la región enlazante del espacio está en

$$Z_a \frac{\cos\theta_a}{r_a^2} + Z_b \frac{\cos\theta_b}{r_b^2} > 0 \tag{14.87}$$

Cuando la fuerza que actúa sobre b es algebráicamente mayor que la que actúa sobre a, el elemento de carga electrónica tiende a dirigirse de b hacia a. De esta forma, la región antienlazante del espacio se caracteriza por un valor negativo para el primer miembro de (14.87). Las superficies para las que el primer miembro de (14.87) se iguala a cero dividen el espacio en las ***regiones enlazante*** y ***antienlazante***. Este concepto de regiones enlazante y antienlazante fue propuesto por Berlin [T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 208 (1951); las ideas de Berlin fueron extendidas a las moléculas poliatómicas por T. Koga y col., *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7522 (1978).]

Las Figuras 14.5 y 14.6 muestran las regiones enlazante y antienlazante para una molécula diatómica homonuclear y heteronuclear. Como podría esperarse, la región enlazante para una molécula diatómica homonuclear está situada entre los núcleos. La carga en esta región tiende a acercar los núcleos. Hemos visto una y otra vez que el enlace tiende a transferir la densidad de probabilidad de carga hacia la región situada entre los núcleos, debido al solapamiento entre los OA enlazantes. La carga electrónica que está "más allá" de los núcleos (a la izquierda del núcleo a o a la derecha del núcleo b en la Figura 14.5) ejerce una atracción mayor sobre el núcleo que está más cercano que sobre el otro núcleo, y de esta forma tiende a separar los núcleos.

Bader, Henneker y Cade tomaron las densidades de probabilidad electrónicas para moléculas diatómicas homonucleares en R_e calculadas a partir de funciones Hartree-Fock, y les restaron las densidades de probabilidad para los correspondientes átomos separados, calculados a partir de funciones de onda Hartree-Fock atómicas [R.F.W. Bader, W.H. Henneker y P.E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967)]. Entonces, representaron los contornos de esta *diferencia de densidad*, $\Delta\rho$,

desde el Li_2 al F_2. Un contorno con $\Delta\rho$ positivo corresponde a un aumento de carga con respecto a la de los átomos separados. No encontraron nada sorprendente en lo que se refiere a la creación de carga en la parte central de la región enlazante (entre los núcleos). Sin embargo, sí encontraron que la formación de la molécula va acompañada de un aumento de carga en la mayor parte del volumen de las regiones antienlazantes. (Este aumento se produce a expensas de la densidad de probabilidad de carga en las regiones próximas a los núcleos y en los límites entre las regiones enlazante y antienlazante; *véase* la Figura 3 del artículo.) Desde luego, la carga acumulada entre los núcleos es tal, que su contribución a la fuerza atractiva entre los núcleos hace que ésta exceda a la fuerza repulsiva de Hellmann-Feynman resultante de la carga acumulada en la región antienlazante. En $R = R_e$, la fuerza efectiva sobre cada núcleo es cero ($\partial U/\partial R|_{R_e} = 0$), y la hipotética nube de electrones debe ejercer una fuerza atractiva neta de Hellmann-Feynman para contrarestar la repulsión internuclear. Como se ha mencionado (Sección 13.17), las funciones de onda Hartree-Fock proporcionan funciones densidad de probabilidad electrónica precisas. Sin embargo, la diferencia entre las ρ moleculares y atómicas es sensible a pequeños errores en ρ, y se podría cuestionar, por tanto, la precisión de los mapas $\Delta\rho$ de Hartree-Fock. Cálculos para varias moléculas diatómicas muestran que, cuando se usan las funciones de onda de interacción de configuraciones en lugar de las funciones de onda Hartree-Fock, los valores del contorno $\Delta\rho$ cambian desde muy poco hasta un 10 % [M.E. Stephens y P.J. Becker, *Mol. Phys.*, **49**, 65 (1983); R. Moszynski y K. Szalewicz, *J. Phys. B*, **20**, 4347 (1987)]. Esto indica que los mapas $\Delta\rho$ Hartree-Fock son bastante precisos en R_e.

Desde el punto de vista de Hellmann-Feynman se considera el enlace químico solamente en términos de la energía potencial, mientras que la discusión del teorema del virial implica ambas energías, potencial y cinética. A efectos de la discusión de Hellmann-Feynman, imaginamos los electrones difuminados en una distribucón continua de carga; por tanto, no hacemos referencia a la energía cinética electrónica. El uso del teorema electrostático para explicar el enlace químico ha sido criticado por algunos químicos cuánticos sobre la base de que omite el papel que juega la energía cinética en el enlace. [*Véanse* las referencias citadas después de la Ecuación (13.66)]

En 1939, Feynman conjeturó que la atracción de dispersión entre dos moléculas A y B a distancias intermoleculares relativamente grandes puede explicarse como sigue: las interacciones entre las dos moléculas hacen que la densidad de probabilidad electrónica de cada molécula se distorsione y se desplace un poco hacia la otra molécula. Las atracciones de los núcleos de la molécula A hacia la densidad electrónica distorsionada (polarizada) de la molécula A, y las atracciones de los núcleos de B hacia la densidad de electrones polarizada de B, mantienen a las dos moléculas unidas.

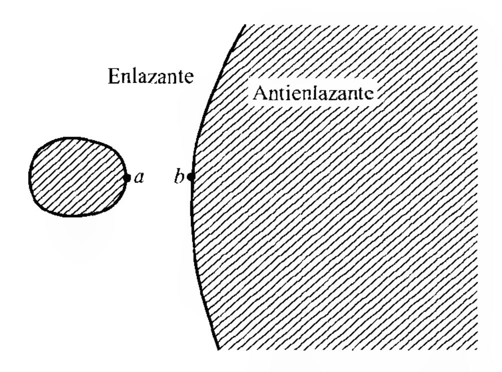


FIGURA 14.6 Regiones enlazante y antienlazante para una molécula diatómica heteronuclear, con $Z_b > Z_a$.

En 1990, Hunt demostró que la interacción de dispersión entre dos moléculas cualesquiera, en sus estados electrónicos fundamentales, proviene de las atracciones de los núcleos de cada molécula por la densidad de electrones polarizada de la misma molécula [K.L.C. Hunt, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1180 (1990)].

Para otras aplicaciones del teorema electrostático de Hellmann-Feynman, *véase* B.M. Deb, ed., *The Force Concept in Chemistry*, Van Nostrand Reinhold, 1981.

14.5 RESUMEN

Para un estado estacionario enlazante, el teorema del virial mecanocuántico establece que $2\langle T\rangle = \sum_i \langle q_i(\partial V/\partial q_i)\rangle$, donde la suma se extiende a todas las coordenadas cartesianas de todas las partículas. Si V es una función homogénea de grado n, entonces $2\langle T\rangle = n\langle V\rangle$. Para una molécula diatómica, el teorema del virial toma la forma $\langle T_{\rm el}\rangle = -U - R(dU/dR)$, y $\langle V\rangle = 2U + R(dU/dR)$, donde U(R) es la función energía potencial para el movimiento nuclear. El teorema del virial muestra que, en R_e, el $\langle V\rangle$ de una molécula diatómica es menor que el $\langle V\rangle$ total de los átomos separados, y que $\langle T_{\rm el}\rangle$ es mayor que $\langle T_{\rm el}\rangle$ de los átomos separados.

Para un estado estacionario enlazante, el teorema de Hellmann-Feynman viene dado por la expresión $\partial E_n/\partial\lambda = \int \psi_n^*(\partial\hat{H}/\partial\lambda)\psi_n d\tau$, donde λ es un parámetro del Hamiltoniano. Tomando λ como una coordenada nuclear, obtenemos el teorema de Hellmann-Feynman electrostático, que establece que la fuerza sobre el núcleo de una molécula es la suma de las fuerzas electrostáticas ejercidas por los otros núcleos y la densidad de carga electrónica.

PROBLEMAS

14.1 ¿Cuáles de las siguientes funciones son homogéneas? Dé el grado de homogeneidad. (a) $x + 3yz$; (b) 179; (c) x^2/yz^3; (d) $(ax^3 + bxy^2)^{1/2}$.

14.2 Sean 1 y 2 los dos estados estacionarios de un átomo, con $E_2 > E_1$. ¿Para qué estado es mayor la energía cinética electrónica media?

14.3 Demuestre que el teorema del hipervirial se deduce de la Ecuación (7.112).

14.4 (a) Calcule $\langle T\rangle$ y $\langle V\rangle$ para la función de prueba del átomo de helio (9.58). Todas las integrales necesarias se evaluaron en el Capítulo 9. (b) Compruebe que el teorema del virial se satisface para $\zeta = Z - 5/16$, pero no para $\zeta = Z$.

14.5 Una partícula está sujeta a la energía potencial $V = ax^4 + by^4 + cz^4$. Si su energía del estado fundamental es 10 eV, calcule $\langle T\rangle$ y $\langle V\rangle$ para el estado fundamental.

14.6 Demuestre que para un estado estacionario enlazante: (a) $\langle p_x\rangle = 0$; (b) $\langle\partial V/\partial X\rangle = 0$. *Pista*: Use ciertas ecuaciones de la Sección 5.1 y el Problema 5.2.

14.7 La curva $U(R)$ para una molécula diatómica en un estado electrónico repulsivo puede aproximarse por una función $ae^{bR} - c$, donde a, b y c son constantes positivas con $a > c$. (Esta función omite el mínimo de van der Waals, y falla al no tender a ∞ en $R = 0$.) Dibuje U, $\langle T_{\rm el}\rangle$, y $\langle V\rangle$ en función de R para esta función.

14.8 Demuestre que $\partial\langle V\rangle/\partial R$ debe ser no negativa en $R = R_e$; es decir, que $\langle V\rangle$ no puede ser creciente cuando decrece R y vamos hacia el mínimo de la curva $U(R)$ (Figura 14.1). Establezca y demuestre el correspondiente teorema para $\langle T_{\rm el}\rangle$.

14.9 Sea ψ la función de onda completa para una molécula que no necesariamente satisface la aproximación de Born-Oppenheimer $\psi = \psi_{\rm el}\psi_N$. ¿Es cierto que

$$2\langle\psi|\hat{T}_{\rm el} + \hat{T}_N|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{V}|\psi\rangle$$

donde $\hat{T}_{\rm el}$ y $\hat{T}_N$ son los operadores energía cinética para los electrones y los núcleos, y $\hat{V}$ es el operador energía potencial completo? Justifique la respuesta.

14.10 Dado que $D_e = 4.75$ eV y $R_e = 0.741$ Å para el estado electrónico fundamental del H_2, obtenga $U(R_e)$, $\langle V\rangle|_{R_e}$, $\langle V_{\text{el}}\rangle|_{R_e}$ y $\langle T_{\text{el}}\rangle|_{R_e}$ para dicho estado.

14.11 La función energía potencial de Fues para la vibración nuclear de una molécula diatómica es $U(R) = U(\infty) + D_e(-2R_e/R + R_e^2/R^2)$. Obtenga las expresiones para $\langle T_{\text{el}}\rangle$ y $\langle V\rangle$ predichas por este potencial y comente los resultados.

14.12 (a) Use el teorema de Hellmann-Feynman generalizado para calcular $\langle 1/r\rangle$ para los estados enlazantes del átomo de hidrógeno. (b) Queremos ahora una expresión para $\langle 1/r^2\rangle$, y procedemos como sigue. La Ecuación (6.62) se puede escribir como $\hat{H}_r R(r) = ER(r)$, donde el "Hamiltoniano radial" se obtiene quitando la función R del primer miembro de (6.62). Ya que $\hat{H}_r$ no incluye los ángulos θ y ϕ, podemos multiplicar la ecuación anterior por Y_l^m para obtener $\hat{H}_r\psi = E\psi$. Si interpretamos el número cuántico l como un parámetro de $\hat{H}_r$, entonces el teorema de Hellmann-Feynman generalizado da $\langle\psi|\partial\hat{H}_r/\partial l|\psi\rangle = \partial E/\partial l$. Use esta ecuación y la Ecuación (6.91) para demostrar que para los estados enlazantes del átomo de hidrógeno,

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{2Z^2}{(2l+1)n^3}\left(\frac{1}{a_0^2}\right)$$

14.13 Use el teorema de Hellmann-Feynman generalizado para obtener $\langle p_x^2\rangle$ para los estados estacionarios del oscilador armónico unidimensional. Compruebe que el resultado obtenido está de acuerdo con el teorema del virial.

14.14 Derivando (9.7) y (9.14) con respecto a λ, substituyendo el resultado en el teorema de Hellmann-Feynman generalizado, y haciendo $\lambda = 0$, deduzca $E_n^{(1)} - \langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}'|\psi_n^{(0)}\rangle$.

14.15 Los valores de R_e para los estados electrónicos fundamentales de la moléculas de HF, HCl, HBr y HI, son 0.9, 1.3, 1.4 y 1.6 Å. La superficie encerrada en la región antienlazante "por detrás" del protón en estas moléculas, intersecta el eje internuclear en dos puntos, uno de los cuales es la localización del protón. Calcule la distancia entre estos dos puntos de intersección para cada uno de los haluros de hidrógeno.

CAPÍTULO 15

Tratamientos ab initio y del funcional de la densidad de moléculas

15.1 MÉTODOS AB INITIO, DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD, SEMIEMPÍRICOS, Y DE MECÁNICA MOLECULAR

Para moléculas poliatómicas, la presencia de varios núcleos hace más pesados los cálculos mecanocuánticos que en el caso de las moléculas diatómicas. Además, la función de onda electrónica de una molécula diatómica es una función de un parámetro solamente: la distancia internuclear. En contraste, la función de onda electrónica de una molécula poliatómica depende de varios parámetros: las distancias de enlace, ángulos de enlace, y ángulos diedros de rotación en torno a enlaces simples (estos ángulos definen la conformación molecular). Un tratamiento teórico completo de una molécula poliatómica incluye el cálculo de la función de onda electrónica para un intervalo de cada uno de estos parámetros. Las distancias y ángulos de enlace de equilibrio se obtienen como aquellos valores que minimizan la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear.

Las cuatro aproximaciones más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos ab initio, los métodos semiempíricos, el método del funcional de la densidad y el método de mecánica molecular.

Los ***métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos*** usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con los resultados de cálculos ab initio; un ejemplo es el tratamiento OM Hückel de hidrocarburos conjugados (Sección 16.3), que usa un Hamiltoniano monoelectrónico y toma las integrales de enlace como parámetros ajustables, en lugar de cantidades calculadas teóricamente. En contraste, un cálculo ***ab initio*** (o de ***primeros principios***) usa el Hamiltoniano correcto, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Un cálculo SCF Hartree-Fock busca el producto antisimetrizado Φ, de funciones de un electrón que minimizan $\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$, donde $\hat{H}$ es el Hamiltoniano verdadero, y, por tanto, es un cálculo ab initio. (Ab initio es el término latino para "desde el principio", e indica un cálculo basado en los principios fundamentales.) El término ab initio no se interpretará como "ciento por ciento correcto". Un cálculo OM SCF ab initio emplea la aproximación de tomar ψ como un producto antisimetrizado de espín orbitales de un electrón y usa una base finita (y, por tanto, incompleta).

El ***método del funcional de la densidad*** (Sección 15.20) no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular, ρ, y calcula la

energía electrónica molecular a partir de ρ.

El ***método de la mecánica molecular*** (Sección 16.6) no es un método mecanocuántico, y no usa un operador Hamiltoniano o función de onda molecular. En lugar de eso, visualiza la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace, y otros parámetros.

Una base de datos de libre acceso de referencias para cálculos moleculares ab initio y del funcional de la densidad se encuentra en qcldb.ims.ac.jp/index.html.

15.2 TÉRMINOS ELECTRÓNICOS DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

Para moléculas poliatómicas, el operador para el cuadrado del momento angular de espín electrónico total, $\hat{S}^2$, conmuta con el Hamiltoniano electrónico, y, como los de las moléculas diatómicas, los términos electrónicos de moléculas poliatómicas se clasifican en singletes, dobletes, tripletes, y así sucesivamente, de acuerdo con el valor de $2S + 1$. ($\hat{S}^2$ y $\hat{H}_{el}$ conmutan siempre que se omita en el Hamiltoniano la interacción espín-órbita; para moléculas que contengan átomos pesados, la interacción espín-órbita es considerable, y S no es un buen número cuántico.)

Para moléculas poliatómicas lineales, el operador para la componente axial del momento angular orbital electrónico total, $\hat{L}_z$, conmuta con el Hamiltoniano y se usa la misma clasificación en términos que para las moléculas diatómicas; tenemos posibilidades tales como $^1\Sigma^+$, $^1\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^1\Pi$, y así sucesivamente. Para moléculas poliatómicas lineales con un centro de simetría, se añade g o u a la clasificación.

Para moléculas poliatómicas no lineales, el operador momento angular orbital no conmuta con el Hamiltoniano electrónico, y no se puede usar el momento angular para la clasificación en términos electrónicos. Los operadores que conmutan con el Hamiltoniano elctrónico son los operadores de simetría de la molécula, $\hat{O}_R$ (Sección 12.1), y los estados electrónicos de las moléculas poliatómicas se clasifican de acuerdo con el comportamiento de la función de onda electrónica al aplicar esos operadores. Consideremos el H_2O como ejemplo.

En su configuración de equilibrio, la molécula de agua pertenece al grupo $\mathcal{C}_{2v}$ con las operaciones de simetría

$$\hat{E} \qquad \hat{C}_2(z) \qquad \hat{\sigma}_v(xz) \qquad \hat{\sigma}_v(yz) \tag{15.1}$$

La convención estándar [R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1997 (1995); **24**, 1118 (1956)] toma el plano molecular como plano yz (Figura 15.1). Realmente, encontramos que cada una de las operaciones de simetría conmuta con las otras tres. Por tanto, las funciones de onda electrónicas se pueden elegir como funciones propias simultáneas de los cuatro operadores de simetría. Ya que $\hat{O}_E$ es el operador unidad, tenemos $\hat{O}_E\psi_{el} = \psi_{el}$. Cada uno de los restantes operadores de simetría satisface $\hat{O}_R^2 = \hat{1}$, y todos tienen como valores propios $+1$ y -1 [Ecuación (7.55)]. Por tanto, cada función de onda electrónica del H_2O es función propia del $\hat{O}_E$, con valor propio $+1$ y función propia de cada uno de los otros tres operadores de simetría con valores propios $+1$ ó -1.

¿Cuántas combinaciones diferentes de estos valores propios de simetría hay en el H_2O? A primera vista, podíamos pensar que hay $(1)(2)(2)(2) = 8$ posibles conjuntos. Sin embargo, podemos prescindir de ciertos conjuntos, como vamos a mostrar. Hagamos que el producto de operaciones de simetría $\hat{R}$ y $\hat{S}$ sea la operación de simetría $\hat{T}$: $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$. Sea ψ_{el} una función propia de $\hat{O}_R$, $\hat{O}_S$ y $\hat{O}_T$, con valores propios r, s y t, respectivamente. Ya que los operadores de simetría se multiplican de la misma manera que lo hacen las operaciones de simetría, tenemos

$$t\psi_{\text{el}} = \hat{O}_T\psi_{\text{el}} = \hat{O}_R(\hat{O}_S\psi_{\text{el}}) = s\hat{O}_R\psi_{\text{el}} = rs\psi_{\text{el}}$$

FIGURA 15.1 Ejes de coordenadas para la molécula de H_2O. El eje x es perpendicular al plano molecular.

Dividiendo por ψ_{el}, tenemos que $rs = t$, si $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$. Por tanto, los valores propios de los operadores de simetría deben multiplicarse de la misma forma que lo hacen las operaciones de simetía. Consideremos ahora el H_2O. Examinemos la serie de valores propios de simetría

$$1 \quad -1 \quad -1 \quad -1 \tag{15.2}$$

donde los valores propios se han listado en el orden correspondiente a (15.1). Tenemos $\hat{C}_2(z)\hat{\sigma}_v(xz) = \hat{\sigma}_v(yz)$. El conjunto (15.2), sin embargo, tiene para el producto de $\hat{O}_{C_2}$ y $\hat{O}_{\sigma_v(xz)}$ valores propios de $(-1)(-1) = 1$, que difiere del valor propio de $\hat{O}_{\sigma_v(yz)}$ en (15.2). El conjunto (15.2) debe descartarse. De las ocho posibles combinaciones de valores propios de simetría, solamente se obtienen los cuatro conjuntos siguientes para los que la multiplicación es apropiada (Problema 15.1):

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	−1	−1
B_1	1	−1	1	−1
B_2	1	−1	−1	1

(15.3)

En esta tabla, los conjuntos se han etiquetado con A_1, A_2, B_1 y B_2. Las letras A o B indican que los valores propios de simetría para la operación de orden más elevado, $\hat{C}_n$ o $\hat{S}_n$, de la molécula [$\hat{C}_2(z)$ para el agua], son $+1$ ó -1, respectivamente. Los subíndices 1 y 2 distinguen los conjuntos que tienen la misma etiqueta. Cada uno de los posibles conjuntos de valores propios en (15.3) se llama ***especie de simetría*** (o *tipo de simetría*). (El término de la teoría de grupos es *representación irreducible*). Las especies de simetría con todos los valores propios de simetría $+1$ (A_1 para el H_2O) se llaman ***especies totalmente simétricas***.

Cada término electrónico molecular del H_2O se designa dando las especies de simetría de las funciones de onda electrónicas del término, con la multiplicidad de espín, $(2S + 1)$, como superíndice izquierdo. Por ejemplo, un estado electrónico del H_2O con dos electrones desapareados y con la función de onda electrónica inalterada para los cuatro operadores de simetría, pertenece al término $^3A_1$. (El subíndice 1 no es un valor propio del momento angular, sino que es parte de la etiqueta de las especies de simetría.)

Vamos ahora a considerar la ***degeneración orbital*** de los términos electrónicos moleculares. Se trata de la degeneración conectada con el movimiento espacial (orbital) de los electrones, distinta de la degeneración de espín. Así, los términos $^1\Pi$ y $^3\Pi$ de moléculas lineales son degenerados orbitalmente, mientras que los términos $^1\Sigma$ y $^3\Sigma$ no son degenerados orbitalmente. Consideremos un operador $\hat{F}$, que conmuta con el Hamiltoniano electrónico molecular y no incluye el espín:

tenemos

$$\hat{F}\hat{H}_{\text{el}}\psi_{\text{el},i} = \hat{F}E_{\text{el}}\psi_{\text{el},i}$$
$$\hat{H}_{\text{el}}(\hat{F}\psi_{\text{el},i}) = E_{\text{el}}(\hat{F}\psi_{\text{el},i}) \tag{15.4}$$

Así, $\hat{F}\psi_{el}$ es función propia de $\hat{H}_{el}$ con valor propio E_{el}. Sea n la degeneración orbital del término al que pertenece $\psi_{el,i}$. De (15.4) se sigue que $\hat{F}\psi_{el,i}$ debe ser una combinación lineal de las funciones de onda n degeneradas orbitalmente del término que tiene el mismo valor de S_z que $\psi_{el,i}$

$$\hat{F}\psi_{\text{el},i} = \sum_{j=1}^{n} c_{ij,F}\psi_{\text{el},j} \tag{15.5}$$

donde las c son constantes. (Estos argumentos se dieron, previamente, en la Sección 7.4.) Para un nivel que no está degenerado orbitalmente ($n = 1$), la Ecuación (15.5) se reduce a

$$\hat{F}\psi_{\text{el},i} = c_F\psi_{\text{el},i} \tag{15.6}$$

y, aquí, $\psi_{el,i}$ debe ser una función propia de $\hat{F}$. Para $n > 1$, podemos *elegir* n combinaciones lineales de las $\psi_{el,i}$ que son funciones propias de $\hat{F}$, pero no es *necesario* que las funciones propias de un nivel degenerado sean funciones propias de $\hat{F}$. Si tenemos dos operadores $\hat{F}$ y $\hat{G}$ que conmutan con $\hat{H}_{el}$, pero no entre sí, podemos escoger que las combinaciones lineales sean funciones propias de $\hat{F}$ ó de $\hat{G}$, pero no, en general, de $\hat{F}$ y $\hat{G}$ simultáneamente.

Vamos a considerar ahora los operadores de simetría. Para el H_2O, todos los operadores de simetría conmutan entre ellos, y, de esta forma, cada función de onda electrónica es, simultáneamente, función propia de todos los operadores de simetría. Si todas las funciones de onda electrónicas fueran no degeneradas orbitalmente, entonces automáticamente se seguiría de (15.6) que serían, simultáneamente, funciones propias de todos los operadores de simetría. Este enunciado es, de hecho, correcto. Las letras A y B designan especies de simetría de los términos electrónicos orbitalmente no degenerados. Para cualquier molécula para la que todos los operadores de simetría conmutan entre ellos, las funciones de onda electrónica son funciones propias simultáneas de todos los operadores de simetría, y las únicas especies de simetría son las especies A y B no degeneradas.

Para algunos grupos puntuales, no todos los operadores de simetría conmutan. Un ejemplo es el $\mathcal{O}_h$ (Figura 12.7). Cuando no conmutan todos los operadores de simetría, algunos de los términos son degenerados orbitalmente. Un operador de simetría aplicado a una función de onda electrónica de un término degenerado orbitalmente, la convierte en una combinación lineal de las funciones de onda del término [Ecuación (15.5)]. Los efectos del operador de simetría $\hat{O}_R$ sobre una función de onda de un término electrónico n veces degenerado orbitalmente, se especifican por los n^2 números

$$c_{ij,R}, \qquad i = 1, \ldots, n, \qquad j = 1, \ldots, n \tag{15.7}$$

Cuando los n^2 números (15.7) se agrupan en un arreglo cuadrado $n \times n$, forman una matriz (Sección 7.10). Si hay h operaciones de simetría en un grupo puntual de simetría, entonces las h matrices de coeficientes de (15.5) constituye una ***especie de simetría*** de las funciones de onda del término degenerado (15.5). Se usan las siguientes etiquetas literales para designar las especies de simetría, de acuerdo con la degeneración orbital n:

n	1	2	3	4	5
Letra	A, B	E	T	G	H

(15.8)

Las diferentes especies de simetría que se designan con la misma letra, se distinguen con subíndices numéricos. Para moléculas con centro de simetría, se añade un subíndice g o u, dependiendo de

que la función de onda tenga como valor propio +1 o −1 para la inversión de todas las coordenadas electrónicas espaciales. Las posibles especies de simetría se pueden obtener de forma sistemática usando la teoría de grupos (*véase* Schonland). Por ejemplo, la teoría de grupos muestra que las posibles especies de simetría de una molécula $\mathcal{D}_{6h}$ son

$$\begin{array}{cccccc} A_{1g} & A_{2g} & B_{1g} & B_{2g} & E_{1g} & E_{2g} \\ A_{1u} & A_{2u} & B_{1u} & B_{2u} & E_{1u} & E_{2u} \end{array} \tag{15.9}$$

No daremos los números $c_{ij,R}$ que especifican esas especies de simetría, excepto para hacer notar que A_{1g} es la especie de simetría totalmente simétrica, con todas las c iguales a 1.

Es un hecho empírico que para la mayor parte de las moléculas en sus estados fundamentales electrónicos, la función de onda electrónica pertenece a las especies totalmente simétricas (no degeneradas). También los espines electrónicos en el estado fundamental están, usualmente, todos apareados, y el estado fundamental es singlete. Para el agua, el estado electrónico fundamental es $^1A_1$; para el benceno es $^1A_{1g}$.

Hemos empleado los grupos puntuales correspondientes a la geometría de equilibrio del H_2O y del C_6H_6. Para configuraciones nucleares de no equilibrio, la simetría es, en general, menor que la de $\mathcal{C}_{2v}$ o $\mathcal{D}_{6h}$. Para separaciones razonablemente pequeñas con respecto al equilibrio, sin embargo, el comportamiento de simetría vendrá dado, en buena aproximación, por las especies de simetría del grupo puntual que corresponde a la geometría de equilibrio. Los estados excitados difieren, a veces, en su grupo puntual de equilibrio del estado electrónico fundamental. Por ejemplo, el grupo puntual del NH_3 es $\mathcal{D}_{3h}$ para varios estados electrónicos excitados (Para propiedades de los estados electrónicos moleculares *véase* G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Moilecules*, Van Nostrand, 1966 Apéndice VI.)

En general, hay varios estados electrónicos moleculares que corresponden a un término electrónico molecular. Las interacciones entre el espín electrónico y el movimiento orbital electrónico y entre los movimientos electrónico y nuclear, desdobla las energías de estos estados. Estos desdoblamientos son, usualmente, pequeños.

15.3 EL TRATAMIENTO OM SCF DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

El Hamiltoniano no relativista puramente electrónico para una molécula poliatómica es (en unidades atómicas)

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \tag{15.10}$$

Si se desprecian las repulsiones interelectrónicas, la función de onda de orden cero es el producto de funciones espaciales de un electrón (orbitales moleculares). Teniendo en cuenta el espín del electrón y el principio de Pauli, obtenemos una función de orden cero que es un producto antisimetrizado de espín-orbitales moleculares, siendo cada espín-orbital producto de un OM espacial y una función de espín. La mejor función de variación posible que tiene la forma de un producto antisimetrizado de espín-orbitales es la función SCF Hartree-Fock. [Las mejoras, más allá del escenario Hartree-Fock, requieren algún método que permita la correlación electrónica (Secciones 15.17 a 15.20).] Los OM se expresan, usualmente, como combinaciones lineales de funciones de base, obteniéndose los coeficientes mediante la resolución de las ecuaciones de Roothaan (Sección 13.16). Si se usa una base suficientemente amplia, los OM son aproximaciones precisas a los OM de Hartree-Fock. Si se usa una base mínima, los OM son una aproximación tosca a los OM de Hartree-Fock, pero aun así se denominan orbitales moleculares SCF. El método OM SCF se usa ampliamente en los cálculos de estructura electrónica de moléculas poliatómicas.

¿Cómo se clasifican los OM poliatómicos? Como podría esperarse, los OM de moléculas poliatómicas muestran el mismo tipo de posible comportamiento de simetría que cualquier función de onda electrónica (Sección 15.2); para la demostración, *véase* C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951). Los OM se clasifican, por tanto, de acuerdo con las especies de simetría de los grupos puntuales moleculares. Por ejemplo, los OM del H_2O tienen las posibles especies de simetría a_1, a_2, b_1 y b_2 de (15.3). Las letras minúsculas se emplean para las especies de simetría OM. Para distinguir los OM de las propias especies de simetría, los numeramos en orden creciente de energía. Así, los tres OM a_1 más bajos del agua se denominan $1a_1$, $2a_1$ y $3a_1$. Esta nomenclatura es similar a la de la tercera columna de la Tabla 13.1.

Cada OM mantiene dos electrones de espín opuesto. Los OM que tienen la misma energía constituyen una ***capa***. Una capa que consta de un OM simple de especie de simetría a ó b, alberga dos electrones; una capa que consta de dos OM que tienen la misma energía, alberga cuatro electrones; y así sucesivamente. Para el H_2O, no hay especies de simetría degeneradas, y cada capa mantiene dos electrones. Para el C_6H_6 hay algunas especies de simetría doblemente degeneradas [*véase* (15.9)], de forma que algunos OM del benceno se encuentran en pares que tienen la misma energía. La especificación del número de electrones de cada capa especifica la ***configuración electrónica*** molecular. Al igual que en los átomos y en las moléculas diatómicas, una configuración electrónica dada de una molécula poliatómica da lugar a uno o más términos electrónicos. [Por ejemplo, una configuración $(e_{1g})^2$ de una molécula $\mathcal{D}_{6h}$ origina los términos $^1A_{1g}$, $^1E_{2g}$ y $^3A_{2g}$.] El método sistemático para obtener los términos de una configuración usa la teoría de grupos, y no se discutirá aquí. Para tablas de los términos derivados de varias configuraciones, *véase* G. Herzberg, *Eletronic Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, 1966, 330-334, 570-573. *Una configuración de capa cerrada da lugar a un término simple no degenerado cuya multiplicidad de espín es 1, y cuya especie de simetría es una totalmente simétrica.* La mayor parte de las moléculas poliatómicas tienen el estado fundamental de capa cerrada; aquí, la función de onda OM es un determinante de Slater simple. Para estados que derivan de configuraciones de capa abierta, la función de onda OM puede requerir una combinación lineal de unos cuantos determinantes de Slater.

Funciones de onda OM SCF para estados de capa abierta. Para cálculos OM SCF de estados de capa cerrada de moléculas y átomos, los electrones apareados con otros están descritos precisamente, casi siempre, por la misma función orbital espacial. Una función de onda Hartree-Fock en la que los electrones cuyos espines están apareados ocupan el mismo orbital espacial, recibe el nombre de función de onda ***Hartree-Fock restringida***. (El término sin modificar "función de onda Hartree-Fock", se sobreentiende que significa función de onda RHF.)

Pese a que la función de onda RHF se usa generalmente para estados de capa cerrada, hay dos aproximaciones ampliamente usadas para los estados de capa abierta. En el método ***Hartree-Fock de capa abierta restringido*** (ROHF), los electrones que están apareados se incluyen en la misma función orbital espacial. Por ejemplo, la función de onda ROHF del estado fundamental del Li es $|1s\overline{1s}2s|$, donde los dos electrones $1s$ ocupan el mismo OM espacial. Al electrón $2s$ de esta función ROHF se le ha asignado el espín α. Ya que los electrones con el mismo espín tienden a mantenerse lejos unos de otros (repulsión de Pauli; Sección 10.3), la interacción entre los electrones $2s\alpha$ y $1s\beta$ difiere de la interacción entre los electrones $2s\alpha$ y $1s\alpha$, y parece razonable dar a los dos electrones $1s$ orbitales espaciales ligeramente diferentes, que llamaremos $1s$ y $1s'$. Esto origina la función de onda ***Hartree-Fock sin restringir*** (UHF) para el estado fundamental del Li como $|1s\overline{1s}'2s|$, donde $1s \neq 1s'$. En una función de onda UHF, se permite que los orbitales espaciales de los electrones con espín α difieran de aquellos electrones que tienen espín β.

La función de onda UHF proporciona una energía ligeramente diferente de la que proporciona la función de onda ROHF, y es más útil para predecir el espectro de resonancia de espín electrónico (*véase Szabo y Ostlund*, Sección 3.8.6). El principal problema con la función de onda UHF es que

no es una función propia del operador de espín $\hat{S}^2$ (no puede obtenerse una función propia de $\hat{S}^2$ tomando una combinación lineal de unas pocas funciones UHF), mientras que la verdadera función de onda y la función de onda ROHF son funciones propias de $\hat{S}^2$. Cuando se obtiene una función de onda UHF, se calcula $\langle S^2 \rangle$ para la función UHF; si la desviación de $\langle S^2 \rangle$ con respecto a $S(S+1)\hbar^2$ es substancial, la función de onda UHF se verá como sospechosa.

15.4 FUNCIONES DE BASE

La mayor parte de los métodos mecanocuánticos moleculares, incluyendo los SCF, CI, teoría de perturbaciones (Sección 15.18), o cluster acoplados (Sección 15.19), comienzan el cálculo con la elección de las funciones de base χ_r, que se usan para expresar los OM ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri}\chi_r$ [Ecuación (13.156)]. El uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo.

Para moléculas diatómicas, las funciones de base se toman habitualmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes centrados sobre los otros átomos; cada OM se puede representar como una combinación lineal de uno o más orbitales de tipo Slater (STO). Un STO centrado sobre un átomo a tiene la forma $Nr_a^{n-1}e^{-\zeta r_a}Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$ [Ecuación (11.14)]. Para moléculas no lineales, se usa la forma real del STO, reemplazando Y_l^m por $(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)/2^{1/2}$ (Sección 6.6). Cada OM ϕ_i se expresa como $\phi_i = \sum_r c_{ri}\chi_r$, donde las χ_r son las funciones de base STO. Tenemos los OM CL-STO.

Para moléculas poliatómicas, el método CL-STO usa los STO centrados en cada uno de los átomos. La presencia de más de dos átomos causa dificultades en la evaluación de las integrales necesarias. Para una molécula triatómica, se debe tratar con integrales de tres centros, dos centros y un centro. Para una molécula con cuatro o más átomos, se tienen también integrales de cuatro centros, pero el número de centros en cualquiera de las integrales no excede de cuatro. La solución de las ecuaciones de Roothaan requiere la evaluación de las integrales de repulsión electrónica $(rs|tu)$ y las integrales H_{rs}^{core} [Ecuación (13.164)]. Si las funciones de base $\chi_r(1)$, $\chi_s(1)$, $\chi_t(1)$ y $\chi_u(1)$ están cada una de ellas centradas en diferentes núcleos, entonces $(rs|tu)$ es una integral tetracéntrica. Las integrales H_{rs}^{core} incluyen uno o dos centros.

Para la base $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_b$, hay b posibilidades diferentes para cada función de la base en $(rs|tu)$, y usando las identidades $(rs|tu) = (sr|tu) = \ldots$ [Ecuación (13.170)], se muestra que hay que evaluar en torno a $b^4/8$ integrales de repulsión electrónica diferentes. Cálculos moleculares SCF precisos de moléculas de tamaño pequeño y mediano, podrían usar entre 20 y 400 funciones de base, produciendo de 20000 a 3×10^9 integrales de repulsión electrónica. La evaluación con computador de integrales de tres y cuatro centros con funciones de base STO, consume mucho tiempo.

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys, en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos en la función CLOA, las ***funciones tipo gausiana*** (GTF), en lugar de los STO. Una ***gausiana cartesiana*** centrada en el átomo b se define como

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r_b^2} \tag{15.11}$$

donde i, j y k son enteros no negativos, α es un ***exponente orbital*** positivo, y x_b, y_b, y z_b son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b. La constante de normalización gausiana cartesiana es

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i!j!k!}{(2i)!(2j)!(2k)!}\right]^{1/2}$$

Cuando $i + j + k = 0$ (esto es, $i = 0$, $j = 0$, $k = 0$), la GTF se denomina gausiana de ***tipo s***; cuando $i + j + k = 1$, tenemos la gausiana de ***tipo p***, que contiene el factor x_b, y_b o z_b. Cuando

$i + j + k = 2$, tenemos una gausiana de ***tipo d***. Hay seis tipos de gausianas d, con los factores x_b^2, y_b^2, z_b^2, $x_b y_b$, $x_b z_b$, y $y_b z_b$. Si queremos, se pueden formar cinco combinaciones lineales (que contengan los factores $x_b y_b$, $x_b z_b$, $y_b z_b$, $x_b^2 - y_b^2$, y $3z_b^2 - r_b^2$), que tienen el mismo comportamiento angular que los cinco OA $3d$ reales; una sexta combinación con el factor $x_b^2 + y_b^2 + z_b^2 = r_b^2$ es como una función $3s$. Esta sexta combinación se omite, a menudo, de la base. De forma similar, hay diez gausianas tipo f que podrían combinarse para tener el comportamiento angular de los siete OA $4f$ reales; [En general, las combinaciones lineales de gausianas cartesianas que se pueden formar tienen la forma $Nr_b^l e^{-\alpha r_b^2}(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)/2^{1/2}$.]

Nótese la ausencia del número cuántico principal n en (15.11). Cualquier OA s (ya sea $1s$, o $2s$, o ...) se representa por una combinación lineal de varias gausianas con diferentes exponentes orbitales, cada gausiana tiene la forma $\exp(-\alpha r_b^2)$; cualquier orbital p_x se representa por una combinación lineal de gausianas, cada una de la forma $x_b \exp(-\alpha r_b^2)$; y así sucesivamente. Las gausianas cartesianas forman una serie completa.

Unas gausianas cartesianas alternativas, ocasionalmente usadas, son las *gausianas esféricas*, cuya forma real es $Nr_b^{n-1}e^{-\alpha r_b^2}(Y_l^{m*} \pm Y_l^m)/2^{1/2}$.

El comportamiento del factor exponencial de la gausiana se muestra en la Figura 4.3a, donde el origen está en el núcleo b. Una función gausiana no tiene la cúspide deseada sobre el núcleo, y, por tanto, da una representación pobre de un OA para valores pequeños de r_b. Para representar precisamente un OA, debemos usar una combinación lineal de varias gausianas. Por tanto, un OM SCF CL-GTF implica la evaluación de muchas más integrales que las correspondientes a un cálculo OM SCF CL-STO, ya que el número de integrales de dos electrones es proporcional a la cuarta potencia del número de funciones de base. Sin embargo, la evaluación de integrales gausianas consume mucho menos tiempo de computador que la evaluación de integrales de Slater. Esto es debido a que el producto de dos funciones gausianas centradas en dos diferentes puntos es igual a una gausiana simple centrada en un tercer punto. Así, todas las integrales de repulsión de tres y cuatro centros de dos electrones, se reducen a integrales de dos centros.

Hablemos ahora un poco de la terminología usada para describir las bases STO. Una ***base minimal*** (o ***mínima***) consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo (Sección 13.16). Por ejemplo, para el C_2H_2. una base mínima consta de OA $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$ para cada carbono, y un STO $1s$ sobre cada hidrógeno; hay cinco STO sobre cada C y uno sobre cada H, con un total de 12 funciones de base. Este conjunto contiene dos STO tipo s, un conjunto STO tipo p sobre cada carbono, y un STO tipo s sobre cada hidrógeno; una serie así se denota por $(2s1p)$ para las funciones del carbono, y $(1s)$ para las funciones del hidrógeno, notación que, además, se abrevia a $(2s1p/1s)$. Los números de las funciones de base en una serie STO mínima para la primera parte de la tabla periódica, son

H, He	Li-Ne	Na-Ar	K, Ca	Sc-Kr
1	5	9	13	18

Una ***base doble zeta*** (DZ) se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO que difieren en sus exponentes orbitales ζ (zeta). (Recordar que un STO simple no es una representación precisa de un OA; el uso de dos STO da mejoras substanciales.) Por ejemplo, para el C_2H_2, una base doble zeta consta de dos STO $1s$ sobre cada H, y dos STO $1s$, dos STO $2s$, dos $2p_x$, dos $2p_y$ y dos $2p_z$ sobre cada carbono, con un total de 24 funciones de base; se trata de una base $(4s2p/2s)$. (Recuérdese que hicimos un cálculo SCF doble zeta del He en la Sección 13.16.) Ya que cada función de base χ_r en $\phi_i = \sum_i c_{ri}\chi_r$ tiene sus propios coeficientes variacionales determinados independientemente, c_{ri}, el número de parámetros variacionales en una función de onda en una base doble zeta, es dos veces los de la función de onda en una base mínima. En una ***base triple zeta*** (TZ) se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren en

sus exponentes orbitales.

Una ***base de valencia desdoblada*** (SV) usa dos (o más) STO para cada OA de valencia, pero solamente un STO para cada OA de capa interna (core). Una base SV es mínima para los OA de capa interna, y doble zeta (o triple, o ...) para cada OA de valencia. Las serie de valencia desdoblada se denominan ***doble zeta de valencia*** (VDZ), ***triple zeta de valencia*** (VTZ), ..., de acuerdo con el número de STO empleados para cada OA de valencia.

Los OA se distorsionan en su forma y tienen sus centros de carga desplazados consecuencia de la formación de la molécula. Para permitir esta ***polarización***, se añaden STO a las funciones de base cuyos números cuánticos son mayores que el l máximo de la capa de valencia del estado fundamental del átomo. Tal base es una base ***polarizada***. Un ejemplo común es una ***base doble zeta más polarización*** (DZ + P ó DZP), que, normalmente, añade a una serie doble zeta una serie de cinco funciones $3d$ para cada átomo de la "primera fila" y "segunda fila", y una serie de tres funciones $2p$ ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) a cada átomo de hidrógeno. (En la literatura químico cuántica, los elementos Li-Ne se denominan elementos de la ***primera fila***, aunque realmente son de la segunda fila de la tabla periódica. Esta terminología se usará en los Capítulos 15-17.) Una base STO DZ + P para el $C_2H_5OSiH_3$ se designa por $(6s4p1d/4s2p1d/2s1p$, donde las barras separan las funciones de los átomos de diferentes filas de la tabla periódica, en orden decreciente. Para aumentar la precisión, se pueden añadir funciones de polarización de l elevado.

Ahora consideremos la terminología de las bases gausianas. En lugar de usar las funciones gausianas individuales (15.11) como funciones de base, la práctica corriente es tomar cada función de base como una combinación lineal normalizada de unas cuantas gausianas, de acuerdo con

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u \tag{15.12}$$

donde las g_u son las gausianas cartesianas normalizadas [Ecuación (15.11)] centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras, pero diferentes α. Los ***coeficientes de contracción*** d_{ur} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo. χ_r en (15.12) se llama ***función tipo gausiana contraida*** (CGTF), y las g_u se llaman ***gausianas primitivas***. Usando como bases gausianas contraidas, en lugar de primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar, lo que ahorra mucho tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes de contracción d_{ur} se eligen bien.

Las clasificaciones dadas para las bases STO también se aplican a las bases CGTF, reemplazando "STO" por "CGTF" en cada definición. Por ejemplo, una ***base mínima*** de gausianas contraídas consta de una función gausiana contraída para cada OA de cada interna y para cada OA de la capa de valencia. Una base DZ tiene dos CGTF para cada uno de tales OA, y una DZP añade gausianas contraidas con valores de l altos a la serie DZ, donde $l \equiv i + j + k$ en (15.11).

En cálculos moleculares que usan funciones de base CGTF, los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción de las funciones de base se mantienen fijos en los valores predeterminados de las bases usadas. Por tanto, en un cálculo con base mínima CGTF, no hay forma de ajustar los tamaños de las funciones de base a los diferentes entornos moleculares. Usando una base doble zeta, permitimos que los OA varíen de una molécula a otra. Por ejemplo, supongamos que tenemos dos CGTF $1s$, $1s'$ y $1s''$ centrados sobre un cierto átomo H. Cada función $1s'$ y $1s''$ es una combinación lineal de unas cuentas gausianas primitivas [Ecuación (15.12)]. Supongamos que los exponentes orbitales en las primitivas de $1s'$ son mucho mayores que los de $1s''$. Entonces, $1s''$ se extiende sobre una región del espacio mucho mayor que $1s'$. La expresión para un OM dado contendrá los términos $c_1 1s' + c_2 1s''$, donde los valores óptimos c_1 y c_2 se obtienen por un proceso SCF. El tamaño de la función $c_1 1s' + c_2 1s''$ aumentará conforme crezca la relación c_1/c_2 (suponiendo que c_1 y c_2 tengan el mismo signo).

Añadiendo funciones de polarización, permitimos que las formas de los OA varíen, desplazando,

por tanto, densidad de carga de los núcleos al interior de las regiones de enlace en la molécula.Por ejemplo, añadiendo funciones $2p$ a la función $1s$ sobre un átomo de hidrógeno, obtenemos términos $c_1 1s + c_2 2p_x + c_3 2p_y + c_4 2p_z$ como parte de un OM. Este OA se polarizará en una dirección determinada por los valores de c_2, c_3 y c_4. Por ejemplo, supongamos que $c_3 = 0$, $c_4 = 0$, $c_1 > 0$, $c_2 > 0$. Entonces, ya que $2p_x$ tiene signo opuesto en cada lado del eje x, el término $c_2 2p_x$ cancelará algo de la densidad de probabilidad del término $c_1 1s$ en el lado del átomo de hidrógeno, y la aumentará en el otro lado, polarizando, por tanto, la función $1s$ en la dirección x positiva. (Recuérdese la discusión sobre la hibridación en la Sección 13.5.) De igual forma, los OA de tipo p se pueden polarizar mezclando OA de tipo d.

Existen varios métodos para formar conjuntos de gausianas contraídas. Las series CGTF mínimas se forman, a menudo, ajustando STO. Se comienza con una base mínima de un STO por OA, con los exponentes orbitales STO fijos en valores que se han encontrado que funcionan bien en cálculos con moléculas pequeñas. Entonces, cada STO se aproxima por una combincación lineal de N funciones gausianas, donde los coeficientes de la combinación lineal y los exponentes orbitales de las gausianas se eligen para que proporcionen el mejor ajuste por mínimos cuadrados a los STO. El caso más común, $N = 3$, da una serie de CGTF llamada STO-3G; esta base se define para los átomos de H hasta Xe. Ya que una combinación lineal de tres gausianas es solamente una aproximación a un STO, la base STO-3G proporciona resultados no demasiado mejores que un cálculo con base STO mínima. Una base mínima de STO para un compuesto que solamente contiene elementos de la primera fila e hidrógeno, se denota por $(2s1p/1s)$. Ya que se reemplaza cada STO por una combinación lineal de tres gausianas primitivas (que es una gausiana contraída), la base STO-3G para un compuesto de átomos de la primera fila y de H se denota por $(6s3p/3s)$, contraída a $[2s1p/1s]$, donde los paréntesis indican las gausianas primitivas y los corchetes indican las gausianas contraídas.

Supongamos que queremos ajustar una combinación lineal de tres gausianas GTF a un STO $1s$ teniendo $\zeta = 1$. En unidades atómicas, este STO es [Ecuaciones (11.14) y (5.101)] $S(r;1) = \pi^{-1/2}e^{-r}$, donde el valor del parámetro ζ se da dentro del paréntesis. A partir de (15.11) y la posterior expresión para la constante de normalización, la gausiana tipo s normalizada es $(2\alpha/\pi)^{3/4}e^{-\alpha r^2}$. La deseada combinación lineal normalizada de tres gausianas tiene la forma

$$G_{3N}(r;1) = c_1(2\alpha_1/\pi)^{3/4}e^{-\alpha_1 r^2} + c_2(2\alpha_2/\pi)^{3/4}e^{-\alpha_2 r^2} + c_3(2\alpha_3/\pi)^{3/4}e^{-\alpha_3 r^2}$$

donde los seis parámetros (c_1, c_2, c_3, α_1, α_2, α_3) deben ajustarse para encajar en la función s, y N indica una función normalizada. Usando un criterio de bondad de ajuste de mínimos cuadrados y la opción Buscar objetivo de la hoja de cálculo Excel, se obtiene (Problema 15.7) c_1=0.444615, c_2=0.535336, c_3=0.154340, α_1=0.109814, α_2=0.40575, α_3=2.22746.

Ahora supongamos que queremos ajustar un STO $1s$ con exponente orbital ζ con una combinación lineal de tres GTF. Se puede demostrar (Problema 15.8) que el ajuste correcto se obtiene tomando la función $G_{3N}(r;1)$ y reemplazando cada exponente orbital α_i por $\zeta^2\alpha_i$, mientras mantenemos inalterados los coeficientes c_i. La cantidad ζ se llama ***factor de escala***. Se obtiene que el valor ζ=1.24 funciona bien como exponente orbital STO de la función de base $1s$ de un átomo de hidrógeno en cálculos moleculares OM SCF. La multiplicación de los exponentes orbitales precedentes, por $(1.24)^2$ da los exponentes orbitales para $\zeta = 1.24$, que son 0.16885, 0.62388 y 3.42494. Estos exponentes orbitales, junto con los coeficientes listados anteriormente, definen el orbital STO-3G $1s$ para el H. Para obtener el orbital STO-3G $1s$ de otro átomo, se usa el ζ apropiado para ese átomo y se multiplican los exponentes orbitales $\zeta = 1$ por ζ^2.

Otra forma de contraer las gausianas es comenzar con cálculos SCF GTF. Huzinaga usó una base $(9s5p)$ de gausianas sin contraer para llevar a cabo un cálculo SCF para los átomos de Li-Ne. Por ejemplo, para el estado fundamental del átomo de O, se obtuvieron los exponentes orbitales

optimizados de las nueve bases GTF tipo s, que fueron [S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965)]

g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7	g_8	g_9
7817	1176	273.2	81.2	27.2	9.53	3.41	0.940	0.285

Los coeficientes del desarrollo que se obtienen para el OA 1s SCF del oxígeno son

g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7	g_8	g_9
0.0012	0.009	0.043	0.144	0.356	0.461	0.140	−0.0006	0.001

y los coeficientes para el OA 2s SCF son

g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	g_6	g_7	g_8	g_9
−0.0003	0.002	−0.010	−0.036	−0.095	−0.196	0.037	0.596	0.526

Supongamos que queremos formar una serie de valencia desdoblada [3s2p]de GTF contraídas para el O. Vemos que los coeficientes g_1, g_2, g_3, g_4, g_5, y g_7 son mucho mayores para el OA 1s que para el OA 2s, los coeficientes g_8 y g_9 son mucho mayores para el OA 2s que para el OA 1s, y g_6 suministra contribuciones substanciales tanto a 1s como a 2s. Por tanto, podríamos tomar la función de base contraída 1s como

$$1s = N(0.0012g_1 + 0.009g_2 + 0.043g_3 + 0.144g_4 + 0.356g_5 + 0.461g_6 + 0.140g_7)$$

donde la constante de normalización N es necesaria, ya que se han omitido g_8 y g_9. Para una serie SV, necesitamos dos funciones de base para el OA 2s. Se formarán a partir de g_6, g_8 y g_9, que son los principales contribuyentes al OA 2s. De estos tres, la función g_9 tiene el exponente orbital más pequeño y el descenso más lento al aumentar r. (a g_9 se le denomina función ***difusa***.) La región externa de un OA es la que más cambia tras la formación de la molécula, y para permitir este cambio podemos tomar la función difusa g_9 como una de las funciones de base, dando como funciones de base contraidas del 2s del oxígeno

$$2s = N'(-0.196g_6 + 0.596g_8), \qquad 2s' = g_9$$

Las CGTF 2p y 2p' pueden formarse de modo similar.

A menudo se usan en los cálculos moleculares las contracciones DZ de Dunning [4s2p] y SV de Dunning y Hay [3s2p] de los OA de la primera fila de átomos (9s5p) de Huzinaga [T.H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970); T.H. Dunning y P.J. Hay en Shaefer, *Methods of Electronic Structural Theory*, páginas 1-27].

La serie 3-21G (definida para los átomos comprendidos entre H y Xe) y la serie 6-31G (definida para los átomos comprendidos entre H y Zn) son series de bases de valencia desdoblada de CGTF. En la serie 3-21G, cada OA de capa interna (1s para Li-Ne ; 1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z para Na-Ar; y así sucesivamente) se representa por una simple CGTF, que es combinación lineal de tres gausianas primitivas; para cada OA de la capa de valencia (1s para el H; 2s y los 2p para Li-Ne; ...; 4s y los 4p para el K, Ca, y Ga-Kr; 4s, los 4p y los cinco 3d para el Sc-Zn), hay dos funciones de base, una de las cuales es una CGTF, que es una combinación lineal de dos primitivas gausianas y una gausiana difusa simple. La serie 6-31G usa seis primitivas en cada CGTF de capa interna, y representa cada OA de la capa de valencia por una CGTF con tres primitivas y una gausiana con una primitiva. Los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción d_{ur} en estas bases se determinaron usando estas bases para minimizar las energías SCF de átomos. Sin embargo, en la base 3-21G, los exponentes orbitales que se obtuvieron para el H en un cálculo atómico se

aumentaron empleando un factor de escala, y en la serie 6-31G, los exponentes orbitales de valencia del H y desde el Li hasta el O, están escalados para que sean más apropiados para los cálculos moleculares.

La base 6-31G* (definida para los átomos comprendidos entre H y Zn) es una base doble zeta polarizada que añade a la serie 6-31G seis funciones de polarización gausianas cartesianas tipo d a cada uno de los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gausianas cartesianas tipo f para cada uno de los átomos desde el Sc hasta el Zn. La base 6-31 G** añade a la serie 6-31G* una serie de tres funciones de polarización gausianas tipo p para cada átomo de hidrógeno y de helio. Las series 6-31G* y 6-31G** se denotan algunas veces como 6-31G(d) y 6-31G(d,p), respectivamente. En la base 6-31G*, un átomo de fósforo tiene 19 funciones de base centradas en él ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3s'$,$3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3p'_x$, $3p'_y$, $3p'_z$, y seis d) y es [$4s3p1d$] para el P.

Para átomos de la segunda fila, los orbitales d contribuyen significativamente al enlace. Para permitir esto, las bases 3-21G$^{(*)}$ (definida para los átomos comprendidos entre H y Ar) se construyen por la adición a la serie 3-21G de una serie de seis funciones gausianas de tipo d sobre cada átomo de la segunda fila. Para H-Ne, la serie 3-21G$^{(*)}$ (que a menudo se denomina 3-21G*) es la misma que la serie 3-21G.

Los aniones, compuestos con pares solitarios, y los dímeros con enlace de hidrógeno tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo. Para mejorar la precisión para tales compuestos, se forman las bases 3-21+G y 6-31+G* a partir de las series 3-21G y 6-31G* por la adición de cuatro funciones altamente difusas (s, p_x, p_y, p_z) sobre cada átomo de hidrógeno; una función altamente ***difusa*** es una función con un exponente orbital muy pequeño (normalmente de 0.01 a 0.1). Las series 3-21++G y 6-31++G* también incluyen una función s altamente difusa sobre cada átomo de hidrógeno.

Las bases STO-3G, 3-21G. 3-21G$^{(*)}$, 6-31G* y 6-31G** fueron desarrolladas por Pople y sus colaboradores (*véase Hehre* et al., Sección 4.3) y están disponibles en la ampliamente usada serie de programas *Gaussian* (*véase* Sección 15.15).

Dunning y sus colaboradores han desarrollado las bases CGTF, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ y cc-pV5Z (conjuntamente denominadas cc-pVXZ), diseñadas para el uso en los métodos de cálculo (como el CI) que incluyen la correlación electrónica. Aquí, cc-pVDZ quiere decir correlación consistente con funciones doble zeta de valencia polarizadas. Para la primera fila de átomos, la serie cc-pVDZ es [$3s2p1d$], y la serie cc-pVTZ es [$4s3p2d1f$]. La adición de ciertas gausianas primitivas a las series cc-pVXZ da las series cc pCVDZ, cc-pCVTZ, ... (donde CV quiere decir core valencia) que son apropiadas para cálculos que incluyen los efectos de correlación que implican a los electrones de core. La adición de las funciones difusas polarizadas y no polarizadas para esas series, da las series aumentadas aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, ...aug-cc-pCVDZ, aug-cc-pCVTZ, ..., adecuadas para cálculos de correlación en aniones y especies con enlace de hidrógeno.

Las bases gausianas comúnmente usadas y las referencias de la bibliografía para ellas están disponibles en la World Wide Web en la dirección de EMSL Gaussian Basis Set Order Form (www.emsl.pnl.gov: 2080/forms/basisform.html) en el Environmental Molecular Sciences Laboratory del Pacific Northwest Laboratory.

Debido al ahorro de tiempo en la evaluación de las integrales multicéntricas con gausianas, la mayor parde de los cálculos ab initio usan bases de gausianas contraídas. La mayor parte de los métodos semiempíricos (que desprecian muchas clases de integrales) usan STO. Algunos artículos de revisión sobre las bases ab initio son: S. Wilson *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 439 (1987); E.R. Davidson y D. Feller, *Chem. Rev.*, **86**, 681 (1986); D. Feller y E.R. Davidson en *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1, K. B. Lipkowitz y D.B. Boyd, eds. VCH, 1990, páginas 1-43; T. Helgaker y P.R. Taylor en *Yarkony*, Parte II, páginas 725-856.

TABLA 15.1 Base 3-21 G para el átomo de oxígeno

O	0		
S	3	1.00	
	322.03700000	0.05923940	
	48.43080000	0.35150000	
	10.42060000	0.70765800	
SP	2	1.00	
	7.40294000	−0.40445300	0.24458600
	1.57620000	1.22156000	0.85395500
SP	1	1.00	
	0.37368400	1.0000000	1.0000000

EJEMPLO Usar la hoja de petición de la base gausiana en Internet para obtener las funciones de base 3-21G para el átomo de oxígeno.

Sobre la hoja de petición de la base, elegir la base 3-21G e introducir O el formato de salida de la base, que corresponde al formato usado por uno de los varios programas. Si elegimos *Gaussian 94*, obtenemos la Tabla 15.1. La O de la primera fila indica el átomo de oxígeno. El cero que sigue a la O es requerido por el programa *Gaussian 94*, y puede ignorarse. En la segunda linea, la S y el 3 indican que un CGTF tipo s consta de las 3 gausianas primitivas siguientes ; 1.00 es un factor de escala y, puesto que su valor es 1, puede ignorarse. La primera y segunda columnas en las tres filas siguientes dan los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción, respectivamente. Los valores grandes de esos exponentes orbitales muestran que éste es el OA $1s$ de capa cerrada (core). Así, el CGTO $1s$ es

$$1s = 0.0592394g_s(322.037) + 0.3515g_s(48.4308) + 0.707658g_s(10.4206)$$

donde $g_s(322.037)$ denota una primitiva normalizada GTF tipo s con exponente orbital 322.037 [Ecuación (15.11)]. La SP de la sexta y novena líneas indica que los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción para los CGTF tipos s y p son los que hay a continuación. Esos valores son para los OA de valencia $2s$ y $2p$. La serie 2-31G usa los mismos exponentes orbitales para los OA $2s$ y $2p$, de forma que aumenta la velocidad de los cálculos. La primera columna de números da los exponentes orbitales, y la segunda y tercera columnas dan los coeficientes de contracción. Así, los CGTF de valencia son $2s' = -0.404453g_s(7.40294) + 1.22156g_s(1.5762)$, $2p'_x = 0.244586g_{px}(7.40294) + 0.853955g_{px}(1.5762), \ldots,$ $2s'' = g_s(0.373684)$, $2p''_x = g_{px}(0.373684), \ldots,$ donde los puntos indican los CGTF $2p_y$ y $2p_z$. [Algunos omiten la constante de normalización de cada gausiana primitiva (15.11) y la incluyen en el coeficiente de contracción de la gausiana. El hecho de que el coeficiente de contracción de cada CGTF externo $2s$ y $2p$ sea 1.00 nos asegura que las gausianas primitivas están normalizadas.]

Para describir un cálculo mecanocuántico, se especifica el método y la base. Las letras HF (Hartree-Fock) denotan un cálculo OM SCF ab initio, sea o no la base lo suficientemente extensa como para aproximarse al límite de Hartree-Fock. Así, la notación HF/3-21G denota un cálculo OM SCF ab initio que usa una base 3-21G.

15.5 ACELERACIÓN DE LOS CÁLCULOS HARTREE-FOCK

Tratando con integrales de repulsión electrónica. Los cálculos de las aproximadamente $b^4/8$ integrales de dos electrones $(rs|tu)$ [Ecuación (13.162)] sobre las b funciones de base, consumen la mayor parte del tiempo de un cálculo OM SCF. Se han usado varios métodos para reducir el número de integrales evaluadas.

Se usa la simetría molecular para identificar las integrales que son iguales, ya que sólo es necesario evaluar una de ellas. Por ejemplo, en el H_2O, las integrales ($H_1 1s$ $O2s$|$H_2 1s$ $H_2 1s$) y ($H_2 1s O2s$|$H_1 1s$ $H_1 1s$) son iguales, suponiendo que las distancias de enlace O-H_1 y O-H_2 son iguales. El uso de la simetría recorta el número de integrales a evaluar para el H_2O aproximadamente a la mitad.

En moléculas grandes, cualquier átomo está lejos de la mayor parte de los restantes y, de esta forma, una fracción grande de las integrales bielectrónicas son despreciablemente pequeñas; $(rs|tu)$ será muy pequeña si $\chi_r(1)$ y $\chi_s(1)$ o $\chi_t(2)$ y $\chi_u(2)$ están centradas en núcleos muy separados. Por tanto, muchos programas prueban cada integral $(rs\backslash tu)$ para obtener su orden de magnitud antes de calcularla con precisión. Las integrales con valores inferiores a cierto valor umbral se pueden despreciar, sin afectar la precisión del cálculo total. Pese a que el número de integrales bielectrónicas crece como b^4, el número de dichas integrales cuyo valor excede un umbral fijo aumenta, solamente, como b^2, para moléculas grandes; los cálculos para moléculas grandes, en las que se han despreciado las integrales con un valor inferior a 10^{-9} hartrees, demuestran que el tiempo para hacer un cálculo SCF crece como $b^{2.3}$ [R. Ahlrichs et al., *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989); *véase* también D.L. Strout y G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **102**, 8448 (1995)].

Muchas integrales $(rs|tu)$ implican funciones de base que representan orbitales de capa interna. Estos orbitales cambian poco con la formación de la molécula, y se puede evitar la necesidad de representarlos explícitamente usando un ***potencial efectivo de core*** (ECP) o ***pseudopotencial*** (Sección 13.20). El ECP es un operador de un electrón que reemplaza a los operadores de dos electrones de Coulomb y de intercambio en la ecuación de Hartree-Fock para los electrones de valencia, $\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$, que proceden de interacciones entre los electrones de core y los electrones de valencia. Los ECP proceden de los cálculos ab initio con todos los electrones de los átomos. Para compuestos de elementos del grupo principal, los cálculos que usan apropiadamente los ECP dan casi los mismos resultados que los cálulos ab initio con todos los electrones. Para elementos de transición, obtener resultados precisos con ECP es más difícil. Los ECP fueron revisados por M. Kraus y W.J. Stevens, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 357 (1984); G. Frenking et al., en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd, eds. *Reviews in Computational Chemistru*, Vol. 8 Wiley, 1996, Capítulo 2; T.R. Cundari *et al.* en *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Capítulo 3.

Las integrales $(rs|tu)$ no sólo deben calcularse sino que deben almacenarse y recuperarse de la memoria cuando sus valores son necesarios en cada iteración SCF (recordar el ejemplo SCF de la Sección 13.16). Habitualmente, son necesarias de 5 a 50 iteraciones para alcanzar la convergencia SCF. Para las bases grandes que se usan en los modernos cálculos ab initio, el número de valores $(rs|tu)$ a almacenar excede la capacidad de memoria interna (core) de la mayor parte de los computadores, y los valores de $(rs|tu)$ se deben almacenar en memoria externa de disco. (Ciertos supercomputadores con memoria interna muy grande permiten almacenar en la memoria principal todas las integrales.) Localizar y leer el valor de una integral en una memoria externa es un proceso relativamente lento. Además, con bases muy grandes, el número de integrales a almacenar puede incluso exceder la capacidad de memoria externa disponible.

Para soslayar el uso de memoria de almacenamiento externa, Almöf desarrolló el ***método SCF directo*** (no confundirlo con el método CI directo de la Sección 13.21), en el que no se almacenan integrales $(rs|tu)$, sino que cada integral bielectrónica se recalcula cada vez que se precisa su valor. El método SCF directo permite cálculos ab initio de moléculas grandes, y se

usa ampliamente. Empleando una estación de trabajo y el método SCF directo, Ahlrichs y sus colaboradores calcularon una función de onda SCF ab initio para la molécula de 840 electrones $Si_{24}O_{60}H_{24}$ con una base 3-21G de 900 CGTF (contraída a partir de 1620 primitivas), en 440 minutos [R. Ahlrichs et al., *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 165 (1989)]. Amlöf y Lüthi, usaron un supercomputador y el método SCF directo para obtener una función de onda SCF ab initio para el hidrocarburo aromático de 930 electrones $C_{150}H_{30}$ (una especie grafítica con H unido a los carbonos periféricos para impedir los enlaces colgantes de los C); sus bases DZ contenían 1560 CGTF (y 2490 primitivas) [A. Almöf y H.P. Lüthi en K.F. Jensen y D.G. Truhlar (eds.), *Supercomputer Research in Chemistry and Chemical Engineering*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987, páginas 35-48]. La elevada simetría de estas especies (grupos puntuales $\mathcal{O}_h$ y $\mathcal{D}_{6h}$) aumenta grandemente la velocidad de los cálculos.

El **método pseudoespectral** (SP) para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock (desarrollado por Friesner y sus colaboradores) usa un desarrollo en una base de cada OM y una representación de cada OM como una serie de valores numéricos en cada punto seleccionado de una malla del espacio tridimensional. Esto permite que los elementos de matriz de Fock (13.160) se evalúen sin evaluar explícitamente las integrales bielectrónicas. La primera versión del método PS no evaluó ninguna de las integrales bielectrónicas multicéntricas, pero para alcanzar la precisión requerida en la energía calculada se hizo necesario evaluar una pequeña fracción de integrales bielectrónicas (las que tenían valores grandes) analíticamente. El método PS es un poco más rápido que el SCF ab initio convencional, y puede usarse para cálculos en grandes moléculas [R.A. Friesner, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 341 (1991); H.G. Burnham et al., *J. Chem. Phys.*, **101**, 4028 (1994); D.T. Mainz et al., *J. Comput. Chem.*, **18**, 1863 (1997)].

Evaluación rápida de los elementos de matriz de Fock. La expresión (13.164) para los elementos de matriz de Fock, F_{rs}, para una molécula de capa cerrada, según la teoría de Hartree-Fock, puede escribirse como

$$F_{rs} = \langle\chi_r\,\hat{F}|\chi_s\rangle = H_{rs}^{\text{core}} + J_{rs} - \tfrac{1}{2}K_{rs}$$

$$J_{rs} \equiv \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} P_{tu}(rs|tu), \qquad K_{rs} \equiv \sum_{t=1}^{b}\sum_{u=1}^{b} P_{tu}(ru|ts) \tag{15.13}$$

donde el ***elemento de matriz de Coulomb***, J_{rs}, y el ***elemento de matriz de intercambio***, K_{rs} [que incluye las funciones de base χ_r ($r = 1, 2, \ldots, b$) y los elementos de la matriz densidad, P_{tu}] no deben confundirse con las integrales de Coulomb y de intercambio, J_{ij} y K_{ij}, de (13.147) (que implican a los OM ϕ_i y ϕ_j). El cálculo de los valores de F_{rs} consume mucho tiempo, debido al número descomunal de integrales de repulsión electrónica $(rs|tu)$ que se dan en J_{rs} y K_{rs}. Para acelerar los cálculos de los elementos de matriz J_{rs}, los químicos cuánticos usan ideas desarrolladas por los matemáticos Greengard y Rokhlin en su ***método multipolo rápido*** (FMM). El FMM acelera los cálculos de la energía potencial $C\sum_i\sum_{j>i} Q_iQ_j/r_{ij}$ de un sistema de N cargas puntuales (o masas puntuales), cuando N es muy grande. Aquí, Q_i y Q_j son cargas (o masas) separadas por una distancia r_{ij}, y C es una constante. La energía potencial contiene $N(N-1)/2$ términos. El tiempo requerido para calcular la energía potencial es, esencialmente, proporcional a N^2 cuando N es grande, y decimos que es un cálculo $O(N^2)$, donde O significa "de orden".

En el método FMM, se imagina que el sistema de cargas está localizado en una caja, y se divide y subdivide repetidamente en varios niveles de pequeñas cajas. Las interacciones entre las cargas próximas se calculan directamente, mediante la usual fórmula de suma. Las interacciones entre cargas lejanas se calculan empleando un desarrollo multipolar. Dado un grupo de cargas próximo a otro, un ***desarrollo multipolar*** expresa mediante una serie infinita la contribución del grupo de cargas a la energía potencial en un punto P fuera del grupo. Cada término de la serie

depende de la distancia del punto P al grupo de cargas, de una función armónica esférica, y de un momento multipolar del grupo de cargas. Los momentos multipolares de los sucesivos términos de la serie son los momentos de monopolo eléctrico (que son iguales a la carga neta del grupo de cargas), el momento eléctrico dipolar, el momento de cuadrupolo eléctrico, y así sucesivamente. Se pueden obtener resultados precisos incluyendo sólo un número limitado de términos en los desarrollos multipolares. Si N es muy grande, el método FMM reduce el cálculo de $O(N^2)$ a $O(N)$. Un método relacionado para tratar este problema de física clásica, es el método del ***código del árbol***, de Barnes y Hut, que usa también cajas y expansiones multipolo, pero difiere del FMM en los detalles del cálculo. Para una discusión de los métodos FMM y código de árbol, *véase* L. Greengard, *Science*, **265**, 909 (1994).

El cálculo de los elementos de matriz de Coulomb J_{rs} en (15.13) involucra no a cargas puntuales (como en el método FMM), sino a una distribución continua de carga, definida por las funciones de base. Por tanto, los químicos cuánticos modificaron el método FMM para tratar interacciones implicando a distribuciones de carga continua. Una de tales modificaciones para la evaluación rápida de los elementos de matriz de Coulomb para moléculas grandes es el ***método multipolar rápido continuo*** (CFMM) [C.A. White, B.G. Johnson, P.M.W. Gill y M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, **253**, 268 (1966)]. Otra es el método multipolar muy rápido de gausianas (GvFMM) [M.C. Strain, G.E. Scuseria y M.J. Frisch, *Science*, **271**, 51 (1966)]. El ***código de árbol químico cuántico*** (QCTC) [M. Challacombe y E. Schwegler, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5526 (1997)], es una modificación del método de código de árbol clásico. El método QCTC permite el cálculo de los elementos de matriz J_{rs} de la matriz de Coulomb, $\mathbf{J}$, para moléculas grandes en un tiempo que es proporcional al número de funciones de base b; este cálculo es $O(b)$, y se dice que el cálculo exhibe una *escala lineal* con el tamaño de la molécula.

Challacombe y Schwegler usaron el método QCTC para hacer un cálculo OM SCF ab initio sobre el monómero de 698 átomos de la proteína P53 para una geometría fija (obtenida a partir de un banco de datos de proteínas), usando una base 3-21G (3836 funciones de base). Entonces, calcularon el potencial electrostático molecular (Sección 15.8) del monómero P53. (La proteína P53 es un tetrámero, y actúa como supresor tumoral. Se han encontrado mutaciones en el gen para esta proteína en la mitad de los cánceres humanos.)

Para moléculas pequeñas, es más rápida la evaluación de $\mathbf{J}$ por métodos convencionales que por el método multipolar rápido. El número de funciones de base para las que el FMM es más rápido se denomina *punto de cruce*.

El método ONX (intercambio de orden N) y el método LinK (intercambio lineal K) emplean procedimientos para eliminar el cálculo de los elementos de matriz de intercambio K_{rs} que son despreciablemente pequeños, y permiten que se practique un escalado lineal en el cálculo de la matriz de intercambio $\mathbf{K}$, para moléculas grandes que tengan un salto de energía no despreciable entre el OM más alto ocupado y el más bajo vacante [E. Schwegler, M. Challacombe y M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9703 (1997); C. Ochsenfeld, C.A. White y M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **109**, 1663 (1998)].

Cuando se usa un método multipolo rápido, se deben calcular todavía las interacciones interelectrónicas de corto alcance evaluando las integrales de repulsión electrónica relevantes. Estas integrales se prueban, y se omiten aquellos valores que son despreciables, pero esto deja todavía una cantidad importante de integrales para evaluar en el caso de una molécula grande. Las integrales de repulsión electrónica $(rs|tu)$ se usan para calcular los elementos de matriz de Coulomb y de intercambio, J_{rs} y K_{rs}; los valores de las $(rs|tu)$ individuales no son realmente necesarios en sí mismos. Para acelerar la evaluación de los valores de J_{rs}, White y Head-Gordon idearon lo que ellos llamaron *ingenio de la matriz J*, que es un eficiente procedimiento que calcula los valores de J_{rs} sin formar, explícitamente, todas las integrales $(rs|tu)$ [C.A. White y M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **104**, 2620 (1966)]. En la aproximación tradicional, las integrales $(rs|tu)$ se calculan

como cantidades intermedias, que se usan entonces para calcular los valores de J_{rs}. El ingenio de la matriz J usa una serie diferente de cantidades intermedias para calcular los J_{rs}, de forma que reduce el tiempo de cálculo sin hacer ninguna aproximación.

Un procedimiento alternativo que lleva a cabo un escalado lineal en el cálculo de los elementos de matriz de Fock, es el procedimiento MIA (aproximación integral multiplicativa), que se usa en conjunción con el método directo SCF. En el método MIA, los productos de dos funciones de base en las integrales de repulsión electrónica se desarrollan usando una serie de funciones auxiliares para acelerar la evaluación de integrales. Usando el método MIA, Van Alsenoy y sus colaboradores hicieron una optimización de la geometría OM SCF ab initio (Sección 15.11) de la molécula de crambin, de 642 átomos (una proteína de 46 restos) usando una base 4-21G con coordenadas de partida tomadas de la estructura obtenida a partir de cristalografía de rayos X [C. Van Alsenoy et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2246 (1998)]. En el momento en que esto se publicó, se consideró la optimización de geometría ab initio más grande jamás realizada, pese a que la energía del mínimo no fue localizada con tanta precisión como se hace con las moléculas pequeñas. El cálculo consumió 6300 horas (260 días) de tiempo de CPU en una estación de trabajo.

Soslayando la diagonalización de la matriz de Fock. El procedimiento SCF habitual para generar una serie mejorada de elementos de matriz densidad P_{tu} (pasos 5 a 10 del final de la Sección 13.16) implica la diagonalización de la matriz de Fock, **F'**. Para moléculas muy grandes, esta etapa de la diagonalización de matrices requiere tiempo y memoria de computador substanciales. Para acelerar los cálculos SCF ab initio en moléculas grandes, Millam y Scuseria (siguiendo una aproximación sugerida por Li, Nune y Vanderbilt) reemplazaron la diagonalización de matrices por el siguiente procedimiento [J.M. Millam y G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5569, (1997)]. Se obtiene una matriz densidad mejorada **P** variando sistemáticamente los valores de P_{tu} de forma que minimicen la energía electrónica calculada a partir de **P** y la estimación corriente de **F**, sujeta a ciertas restricciones, tales como que **P** debe corresponder al número correcto de electrones. [Nótese, en (13.168), que la energía electrónica SCF depende de P_{rs} y F_{rs}, y nótese (Problema 13.48) que el número de electrones está relacionado con **P**.] Una vez que se obtiene una **P** mejorada, se usa para calcular una **F** mejorada, y con esta nueva **F** se varía de nuevo **P** para minimizar la energía electrónica. El proceso global se repite hasta que **P** alcance convergencia. El número de ciclos necesarios para la convergencia es el mismo, o menor, que el necesario usando la diagonalización de matrices. (El método usado para variar **P** y minimizar la energía es el método del gradiente conjugado, que se discute brevemente en la Sección (15.11.) Millam y Scuseria encontraron que su método de búsqueda de la matriz densidad era más rápido que la diagonalización de matrices para sistemas con más de 2500 funciones de base.

15.6 TRATAMIENTO OM SCF DEL H_2O

Para un tratamiento OM con base mínima del H_2O (Figura 15.1), comenzamos con los OA de capa interna y de valencia del oxígeno, $O1s$, $O2s$, $O2p_x$, $O2p_y$ y $O2p_z$, y los OA de valencia $H_1 1s$ y $H_2 1s$ de los átomos de hidrógeno. Las combinaciones lineales de estos siete OA base dan una aproximación CLOA a los siete OM más bajos del agua. Como establecimos en la Sección 15.3, se pueden elegir los OM de forma que con la aplicación de los operadores de simetría molecular, cada OM se transforma de acuerdo a una de las especies de simetría del grupo puntual molecular. Para ayudar a elegir las combinaciones lineales de OA correctas, examinemos el comportamiento de simetría de los OA.

Los OA $1s$ y $2s$ del oxígeno son esféricamente simétricos; la rotación en torno al eje $C_2(z)$ y la reflexión en los planos xz o yz no tiene efecto sobre ellos. Pertenecen a la especie de simetría totalmente simétrica a_1 de (15.3). El efecto de una rotación $\hat{C}_2(z)$ sobre el OA $2p_y$ del oxígeno

se muestra en la Figura 15.2. Esta rotación convierte al $O2p_y$ en su negativo (*véase* también la Figura 12.10). La reflexión en el plano xz convierte al $O2p_y$ en su negativo, y la reflexión en el plano molecular yz convierte al $O2p_y$ en sí mismo. Los valores propios de simetría del $O2p_y$ son 1, −1, −1, y 1. La especie de simetría de este OA es b_2. De forma similar, las especies de simetría de $O2p_x$ y $O2p_z$ se obtiene que son b_1 y a_1, respectivamente.

Ahora veamos que ocurre con los OA 1s del hidrógeno. La reflexión en el plano yz los deja inalterados. Sin embargo, la rotación de 180° en torno al eje z convierte el $H_1 1s$ en $H_2 1s$, y viceversa (Fígura 15.3); el resultado es el mismo que para la reflexión en el plano xz. Las funciones $H_1 1s$ en $H_2 1s$ no son funciones propias de $\hat{O}_{C_2(z)}$ y $\hat{O}_{\sigma_v(xz)}$, y no se transforman de acuerdo con ninguna de las especies de simetría del H_2O.

Como etapa preliminar para encontrar los OM de una molécula, es útil (aunque no esencial) construir combinaciones lineales de los OA de base originales, de modo que cada combinación lineal se transforme de acuerdo con una de las especies de simetría molecular. Tales combinaciones lineales se denominan ***funciones de base de simetría adaptada***, u ***orbitales de simetría***. Los orbitales de simetría se usan como las funciones de base χ_s en los desarrollos $\varphi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$ [Ecuación (13.156)] de los OM φ_i. *El uso de las funciones de base que se transforman de acuerdo con las especies de simetría molecular, simplifica los cálculos al tomar el determinante secular una forma diagonal por bloques*; esto se ilustrará más adelante.

Cada OA de oxígeno se transforma de acuerdo con una de las especies de simetría del H_2O, y puede servir como orbital de simetría. Sin embargo, ninguno de los dos OA 1s del hidrógeno pertenece a especies de simetría del H_2O, y debemos construir dos orbitales de simetría a partir de esos OA. Consideremos las siguientes combinaciones lineales:

$$H_1 1s + H_2 1s \quad \text{y} \quad H_1 1s - H_2 1s \tag{15.14}$$

Tenemos

$$\hat{O}_{C_2(z)}(H_1 1s + H_2 1s) = H_2 1s + H_1 1s$$
$$\hat{O}_{C_2(z)}(H_1 1s - H_2 1s) = H_2 1s - H_1 1s$$

Así, la primera y segunda funciones de (15.14) son funciones propias de $\hat{O}_{C_2(z)}$ con valores propios +1 y −1, respectivamente. El examen de los efectos de los otros tres operadores de simetría muestra que las funciones (15.14) pertenecen a las especies de simetría a_1 y b_2, respectivamente. No nos molestaremos en normalizar los orbitales de simetría (15.14). Las siete funciones de base y sus especies de simetría son

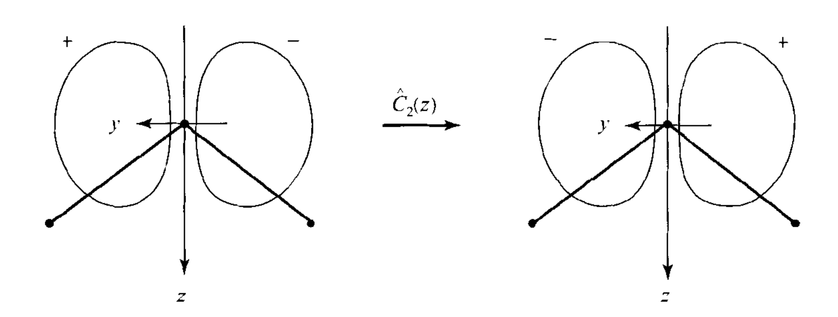


FIGURA 15.2 Efecto de $\hat{C}_2(z)$ sobre el OA $2p_y$ del oxígeno, en el H_2O.

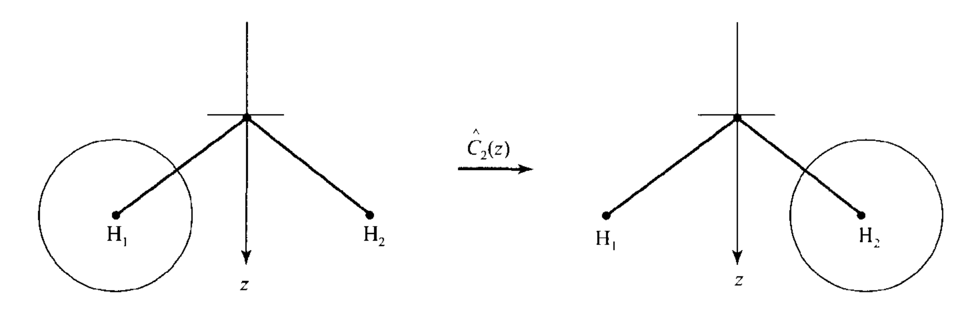


FIGURA 15.3 Efecto de una rotación $\hat{C}_2(z)$ sobre el OA $H_1 1s$ del H_2O

χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7
$H_1 1s + H_2 1s$	$O1s$	$O2s$	$O2p_z$	$H_1 1s - H_2 1s$	$O2p_y$	$O2p_x$
a_1	a_1	a_1	a_1	b_2	b_2	b_1

(15.15)

Consideremos ahora el determinante secular SCF, det(F_{rs} - $\varepsilon_i S_{rs}$) [Ecuación (13.159)]. Afirmamos que

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle = 0 \tag{15.16}$$

siempre que χ_r y χ_s pertenezcan a diferentes especies de simetría. Este resultado proviene del teorema [Ecuación (7.50)], que afirma que $\langle g_j | \hat{B} | g_k \rangle = 0$, si g_j y g_k son funciones propias de un operador hermítico $\hat{A}$, con diferentes valores propios, cuando $\hat{A}$ conmuta con $\hat{B}$. Los orbitales de simetría del H_2O son funciones propias de los operadores de simetría, cada uno de los cuales conmuta con el Hamiltoniano electrónico y con el operador de Fock, $\hat{F}$. Los orbitales de simetría χ_r y χ_s, que pertenecen a diferentes especies de simetría, difieren en, al menos, un valor propio de simetría. De esto se sigue (15.16). Por otra parte, ya que dos funciones propias de un operador hermítico que corresponden a diferentes valores propios son ortogonales, tenemos

$$S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle = 0 \tag{15.17}$$

siempre que χ_r y χ_s pertenezcan a diferentes especies de simetría. De (15.16) y (15.17), se sigue que el uso de orbitales de simetría permite poner el determinante secular del H_2O en forma diagonal por bloques, correspondiendo cada bloque a diferentes especies de simetría; los bloques son 4×4, 2×2, y 1×1. [Para moléculas con especies de simetría degeneradas (E, T, y así sucesivamente), los orbitales de simetría de las especies degeneradas no son, necesariamente, funciones propias de los operadores de simetría; sin embargo, los orbitales de simetría todavía ponen el determinante secular en forma diagonal por bloques, como puede demostrarse usando la teoría de grupos.]

La serie de ecuaciones simultáneas de Roothaan (13.157) se parte en una serie de cuatro ecuaciones simultáneas, una serie de dos ecuaciones simultáneas, y una serie de una ecuación "simultánea"(Sección 9.6). La primera serie contienen elementos de matriz que implican solamente a los cuatro orbitales de simetría a_1. Por tanto, cuatro de los siete OM más bajos son combinaciones lineales de los cuatro orbitales de simetría a_1; estos cuatro deben tener simetría a_1. De forma similar, tenemos dos OM de simetría b_2 y un OM de simetría b_1. Los orbitales de simetría no son (en general) los OM, sino que *cada OM debe ser una combinación lineal de aquellos orbitales de simetría que tengan las mismas especies de simetría que los OM.* Así pues, las formas de los OM más bajos del H_2O son

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2 + c_{31}\chi_3 + c_{41}\chi_4 & \varphi_5 &= c_{55}\chi_5 + c_{65}\chi_6 \\ \varphi_2 &= c_{12}\chi_1 + c_{22}\chi_2 + c_{32}\chi_3 + c_{42}\chi_4 & \varphi_6 &= c_{56}\chi_5 + c_{66}\chi_6 \\ \varphi_3 &= c_{13}\chi_1 + c_{23}\chi_2 + c_{33}\chi_3 + c_{43}\chi_4 & \phi_7 &= \chi_7 \\ \varphi_4 &= c_{14}\chi_1 + c_{24}\chi_2 + c_{34}\chi_3 + c_{44}\chi_4 \end{aligned} \tag{15.18}$$

El siguiente paso en el cálculo OM SCF es elegir las formas explícitas para los siete OA. Las energías orbitales y los coeficientes de los orbitales de simetría se obtienen usando las ecuaciones de Roothaan.

Pitzer y Merrifield hicieron un cálculo del H_2O con base mínima representando cada OA por un simple STO [R.M.Pitzer y D.P.Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4782 (1970); S. Aung, R. M. Pitzer y S.I. Chan, *J. Chem. Phys.*, **49** , 2071 (1968)]. Optimizaron los exponentes orbitales, encontrando 1.27 para el $H1s$, 7.66 para el $O1s$, 2.25 para el $O2s$, y 2.21 para el $O2p$. (Para optimizar los exponentes, se debe repetir el cálculo iterativo SCF completo para varias series diferentes de exponentes orbitales, para localizar la serie que da la mínima energía. Debido a que la optimización de los exponentes orbitales consume tiempo, solamente es factible para moléculas pequeñas.) Las energías orbitales calculadas en hartrees son: $1a_1$, -20.56; $2a_1$, -1.28; $1b_2$, -0.62; $3a_1$, -0.47; $1b_1$, -0.40. La configuración electrónica del estado fundamental de esta molécula de diez electrones es

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2 \tag{15.19}$$

El estado fundamental tiene configuración de capa cerrada, y es un estado $^1A_1$.

Los cinco OM SCF más bajos obtenidos por Pitzer y Merrifield para la geometría experimental, son

$$\begin{aligned} 1a_1 &= 1.000(\mathrm{O}1_s) + 0.015(\mathrm{O}2s_\perp) + 0.003(\mathrm{O}2p_z) - 0.004(\mathrm{H}_11s + \mathrm{H}_21s) \\ 2a_1 &= -0.027(\mathrm{O}1_s) + 0.820(\mathrm{O}2s_\perp) + 0.132(\mathrm{O}2p_z) + 0.152(\mathrm{H}_11s + \mathrm{H}_21s) \\ 1b_2 &= 0.624(\mathrm{O}2p_y) + 0.424(\mathrm{H}_11s - \mathrm{H}_21s) \\ 3a_1 &= -0.026(\mathrm{O}1_s) - 0.502(\mathrm{O}2s_\perp) + 0.787(\mathrm{O}2p_z) + 0.264(\mathrm{H}_11s + \mathrm{H}_21s) \\ 1b_1 &= \mathrm{O}2p_x \end{aligned} \tag{15.20}$$

El orbital $\mathrm{O}2s_\perp$ en (15.20) es un orbital ortogonalizado [Ecuación (13.183)]:

$$\mathrm{O}2s_\perp = 1.028[\mathrm{O}2s - 0.2313(\mathrm{O}1s)] \tag{15.21}$$

donde O2s es el STO 2s ordinario

$$\mathrm{O}2s = 2.25^{5/2}\pi^{-1/2}3^{-1/2}r_\mathrm{O}\exp(-2.25r_\mathrm{O})$$

donde r_O es la distancia al núcleo de oxígeno. La aproximación OM a la función de onda del estado fundamental del H_2O es un determinante de Slater 10 × 10

$$|1a_1\overline{1a_1}2a_1\overline{2a_1}1b_2\overline{1b_2}3a_1\overline{3a_1}1b_1\overline{1b_1}| \tag{15.22}$$

Consideremos la naturaleza de los OM. El OM más bajo, $1a_1$, es esencialmente un OA 1s del oxígeno no enlazante puro, lo cual apenas es sorprendente.

La parte del oxígeno del OM $2a_1$ es mayormente O2s con algo de mezcla del O2p_z. Esta mezcla (hibridación) en el O2p_z se suma al valor del OA O2s a lo largo del eje z positivo (que se sitúa entre los hidrógenos; Figura 15.1) y resta del O2s a lo largo del eje z negativo. La combinación

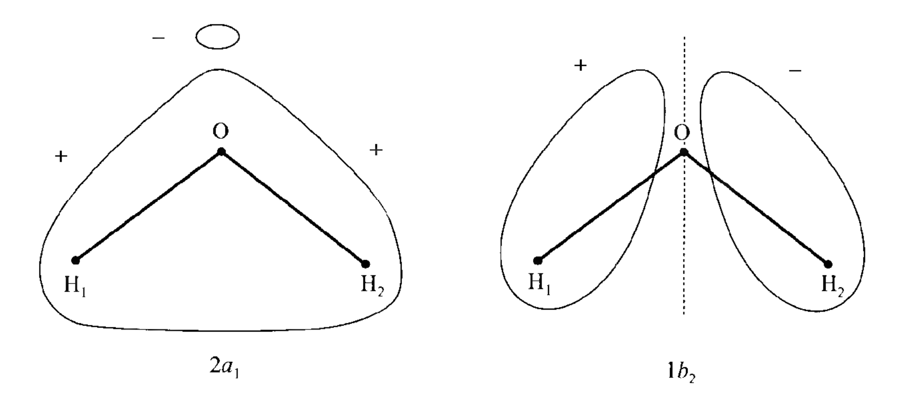


FIGURA 15.4 Esbozo de los dos principales OM enlazantes del H_2O.

de los orbitales hibridados $O2s$ y $O2p_z$ con los orbitales $H_1 1s$ y $H_2 1s$ en el OM $2a_1$ aporta una creación de densidad de probabilidad en la región comprendida entre los tres núcleos. Por tanto, el OM $2a_1$ contribuye al enlace en el agua.

Consideremos el OM $1b_2$. El OA $2p_y$ del oxígeno tiene su lóbulo positivo sobre la cara H_1 de la molécula, y, de esta forma, el lóbulo positivo del $O2p_y$ se suma al $H_1 1s$ en el OM $1b_2$, aportando carga electrónica entre los núcleos H_1 y O. De forma similar, el lóbulo negativo del $O2p_y$ se suma al $-H_2 1s$, aportando carga entre el O y el H_2 en este OM. Por tanto, $1b_2$ es un OM enlazante.

La hibridación de los OA $2s$ y $2p_z$ del oxígeno en $3a_1$ crea densidad de probabilidad electrónica en la región que está alrededor del eje z negativo dirigida a los hidrógenos, dando este OM un carácter substancial de par solitario. En la cara positiva del eje z, los OA $2s$ y $2p_z$ del oxígeno tienden a cancelarse mutuamente, y tenemos poco solapamiento enlazante entre los OA híbridos del oxígeno y el hidrógeno. Alternativamente, podemos mirar separadamente el solapamiento entre $O2s_{\perp}$ y los hidrógenos (que es negativo o antienlazante), y el solapamiento entre $O2p_z$ y los hidrógenos (que es positivo o enlazante); debido a la cancelación aproximada de esos solapamientos (*véase* Sección 15.7), el OM $3a_1$ tiene poco carácter enlazante, y está mejor descrito como siendo fundamentalmente un OM de par solitario.

El OM $1b_1$ es un par solitario no enlazante del OA del oxígeno $2p_x$.

La Figura 15.4 muestra las formas de los OM enlazantes $2a_1$ y $1b_2$. Nótese que sus valores propios de simetría vienen dados por (15.3). [Para una representación precisa de los contornos OM del H_2O, *véase* T.H. Dunning, R.M. Pitzer y S. Aung, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5044 (1972).]

Cada uno de los OM SCF enlazantes en (15.20) está deslocalizado sobre la molécula entera, y no parece un enlace químico. La relación de esos OM con la ilustración presentada en la mayor parte de los libros de química para principiantes, donde un OM enlazante apunta según el enlace $O-H_1$ y el otro apunta según el enlace $O-H_2$, se discutirá en la Sección 15.9.

Los OM desocupados $4a_1$ y $2b_2$ del agua, calculados por Pitzer y Merrifield (para exponentes de la regla de Slater no optimizados), son

$$\begin{aligned} 4a_1 &= 0.08(O1s) + 0.84(O2s_) + 0.70(O2p_z) - 0.75(H_1 1s + H_2 1s) \\ 2b_2 &= 0.99(O2p_y) - 0.89(H_1 1s - H_2 1s) \end{aligned} \qquad (15.23)$$

Para esos dos OM, los signos opuestos de los coeficientes de los OA del oxígeno e hidrógeno dan una pérdida de carga entre los núcleos. Estos OM son antienlazantes.

Los orbitales desocupados (15.23) se llaman orbitales virtuales, debido a que fueron calculados

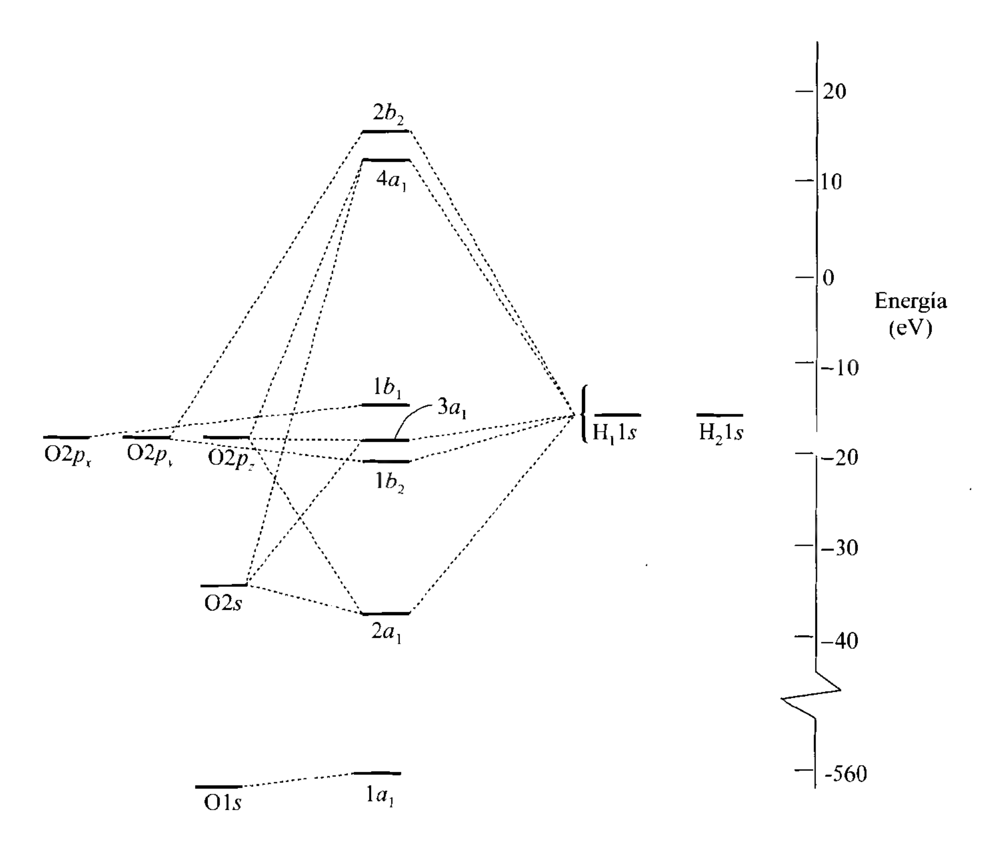


FIGURA 15.5 Formación de los OM del H_2O a partir de los OA de base mínima. Los cinco OA más bajos están llenos en el estado fundamental. (Nótese la ruptura en la escala.)

para la configuración electrónica (15.19), no son representaciones precisas de los orbitales SCF realmente ocupados en los estados electrónicos excitados del H_2O. Cuando cambia la configuración electrónica, cambian las interacciones electrónicas interorbitales, cambiando, por tanto, las formas de todos los orbitales SCF. Podemos, sin embargo, usar los orbitales virtuales y sus energías calculadas como aproximaciones groseras a las energías y orbitales SCF más altos.

La formación de los OM del H_2O a partir de los OA de los átomos separados se ilustra esquemáticamente en la Figura 15.5. Las líneas de trazos indican que los OA contribuyen significativamente a cada OM. Nótese que sólo los OA que tienen más o menos la misma energía se combinan en un grado significativo en un OM dado. [Este hecho se explica por el término $1/(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ de la Ecuación (9.28).] Podemos tener una idea cualitativa de los OM sin hacer ningún cálculo usando la regla de que los orbitales de simetría de las mismas especies de simetría se combinan, y la de que sólo los OA de energía comparable (Figura 11.2) contribuyen significativamente a un OM dado.

En la Tabla 15.2 se da una lista de los principales cálculos ab initio del estado electrónico fundamental del H_2O. El tamaño y calidad de las bases usadas determinan cuánto nos aproximamos al límite de Hartree-Fock. La energía electrónica de equilibrio experimental del H_2O es -76.480 hartrees. Todos los cálculos incluidos en la lista son no relativistas. La única corrección relativista significativa se da en los electrones de la capa interna $1s$ del oxígeno (*véase* la Sección 11.7); ya que esta capa permanece esencialmente inalterada en la formación de la molécula, podemos usar

TABLA 15.2 Cálculos OM SCF para H_2O[a]

Referencia[b]	Base[c]	Energía/E_h	μ/D	θ	R_{OH}/Å
Lathan et al.	STO-3G, 7	−74.966	1.69	100.0°	0.990
Binkley et al.	3-21G, 13	−75.586	2.44	107.6°	0.967
Pitzer, Merrifield	STO mínima, 7	−75.705	1.92	100.3°	0.990
Harihan, Pople	6-31G*, 19	−76.011	2.19	105.5°	0.947
Amos	DZ, 14	−76.011		112.5°	0.951
Amos	6-31G**, 25	−76.024	2.15	106.0°	0.943
J. Kim et al.	cc-pVDZ, 24	−76.027	2.05	104.6°	0.946
Scuseria, Schaefer	DZP, 25	−76.047	2.18	106.6°	0.944
K. S. Kim et al.	6-311++G($2d, 2p$), 47	−76.057	2.02	106.3°	0.940
J. Kim et al.	cc-pVTZ, 58	−76.058	1.99	106.0°	0.941
J. Kim et al.	aug-cc-pVTZ, 92	76.061	1.93	106.3°	0.941
Dunning et al.	[$6s5p2d/3s1p$], 43	−76.062	2.08	106.6°	0.941
Rosenberg et al.	$(5s4p2d/3s1p)_{STO}$, 39	−76.064	2.00	106.1°	0.940
Amos	[$8s6p4d2f/6s3p1d$], 112	−76.0675		106.3°	0.940
K. S. Kim et al.	($13s8p4d2f/8s4p2d$), 131	−76.0676	1.94	106.3°	0.940
Energía Hartree-Fock estimada[d]		-76.068_3			
Energía no relativista núcleos fijos[e]		−76.438			
Valores experimentales		−76.480	1.85	104.5°	0.958

[a] Energía/E_h es la energía electrónica total incluyendo la repulsión nuclear en hartrees para la geometría de equilibrio calculada; μ, θ y R_{OH} son el momento eléctrico dipolar, el ángulo de enlace de equilibrio y la distancia de enlace de equilibrio calculados.

[b] W. J. Lathan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6377 (1971); J. S. Binkley, J. A. Pople, y W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 939 (1980); R. M. Pitzer and D. P. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **52**, 4782 (1970); P. C. Harihan and J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27**, 209 (1974); R. D. Amos, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 1595 (1987); J. Kim, J. Y. Lee, S. Lee, B. J. Minh, y K. S. Kim, *J. Chem. Phys.*,**102**, 310 (1995)[*véase* también S. S. Xantheas y T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **99**, 8774 (1993)]; G. E. Scuseria y H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.*,**146**, 23 (1988); K. S. Kim, B. J. Minh U. S. Choi, y K. Lee, *J. Chem. Phys.*, **97**, 6649 (1992); J. Kim et al., op. cit; T. H. Dunning, R. M. Pitzer, y S. Aung, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5044 (1972); B. J. Rosenberg e I. Shavitt, *J. Chem. Phys.* **63**, 2162 (1975) y B. J. Rosenberg, W. C. Ermler, e I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4072 (1976); Amos, op. cit; K. S. Kim et al., op. cit

[c] Se da el número de funciones de base. Todas las bases de funciones son GTF excepto las de Pitzer-Merrifield y Rosenberg et al. Los corchetes denotan bases CGTF, y los paréntesis una base no contraída. Una barra separa las funciones de base del oxígeno e hidrógeno. La base DZ es la base Dunning [$4s2p/2s$](Sección 15.4), y la base DZP es una base [$4s2p1d/2s1p$] formada al añadir funciones de polarización a la base Dunning DZ

[d] Esta estimación es para la geometría de equilibrio de Hartree-Fock calculada. *Véase* D. Feller, C. M. Boyle, y R. E. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3424 (1976)

[d] A. Lüchow, J. B. Anderson, y D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7706 (1997)

la corrección de la energía relativista calculada para el átomo de O como la corrección relativista para el H_2O. Además, hay pequeñas correcciones debidas al movimiento del centro de masas de los núcleos, relativo al centro de masas de la molécula. Cuando se restan estas dos correcciones a la energía experimental de −76.480 hartrees, obtenemos la energía no relativista de núcleos fijos

del H_2O de -76.438 hartrees.

Pese a que los cálculos OM SCF dan buenas geometrías y bastante buenos momentos dipolares, dan pobres energías de enlace. En el cálculo de base mínima de Pitzer-Merrifield, la diferencia entre la energía de los dos átomos de hidrógeno aislados y la de un átomo de oxígeno (calculada con la base mínima), y la energía calculada para el H_2O, da una energía de enlace de sólo 4.5 eV, que hay que comparar con el valor experimental de 10.1 eV. Los cálculos casi Hartree-Fock de Dunning, Pitzer y Aung, dan una energía de enlace de 6.9 eV. Este gran error en la energía de disociación es típico de los cálculos Hartree-Fock, como vimos en las diatómicas. Cuando se forma el H_2O a partir de 2H + O, se forman dos nuevos pares de electrones. Dos electrones apareados en el mismo OM se mueven a través de la misma región del espacio, y, por tanto, la energía de correlación de un par de este tipo es substancial. El cálculo Hartree-Fock no tiene en cuenta esta correlación extra en la molécula (si se compara con los átomos separados) y, por tanto, da energías de enlace demasiado pequeñas.

Las energías orbitales Hartree-Fock tienen significado tanto experimental como teórico. En 1933, Koopmans dió argumentos que indican que la energía requerida para sacar un electrón de un átomo o molécula de capa cerrada se aproximan, razonablemente bien, a menos la energía orbital, ε, del OA u OM del que arrancamos el electrón; esta conclusión se conoce como ***teorema de Koopmans***. Una justificación parcial de este resultado es el hecho de que, si despreciamos el cambio en la forma de los OM que ocurre cuando la molécula se ioniza, se puede demostrar que la diferencia entre las energías Hartree-Fock del ión y la molécula de capa cerrada neutra, es igual a la energía orbital del OM del que se arranca el electrón (*véase* Problema 15.17).

La energía necesaria para sacar un electrón de un OM de una molécula se puede obtener experimentalmente usando la espectroscopía fotoelectrónica. Aquí, se usan fotones de energía conocida para hacer saltar electrones de moléculas en fase gaseosa y medir las energías cinéticas de los electrones emitidos. A continuación, damos una comparación de las energías orbitales cuasi Hartree-Fock con signo menos (*Rosemberg y Shavitt*, Tabla 15.1) con las energías de ionización observadas experimentalmente para varios OM del H_2O, con las energías, en electrón-voltios y los valores experimentales entre paréntesis: $1a_1$, 559.5 (539.7); $2a_1$, 36.7 (32.2); $1b_2$, 19.5 (18.5); $3a_1$, 15.9 (14.7); $1b_1$, 13.8 (12.6). A menudo, los potenciales de ionización del teorema de Koopmans son imprecisos, debido a que (1) desprecia el cambio en la forma de los OM que ocurre en la ionización y (2) desprecia el cambio en la energía de correlación entre la molécula neutra y el ión.

15.7 ANÁLISIS DE POBLACIÓN

Un método ampliamente usado (y ampliamente criticado) para analizar las funciones de onda SCF, es el análisis de población, introducido por Mulliken. Propuso un método que prorratea los electrones de una molécula de n electrones en poblaciones netas n_r para las funciones de base χ_r, y en poblaciones de solapamiento n_{r-s} para todos los posibles pares de funciones de base.

Para la serie de funciones de base $\chi_1, \chi_2, \ldots, \chi_b$, cada OM ϕ_i tiene la forma $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s = c_{1i}\chi_1 + c_{2i}\chi_2 + \ldots + c_{bi}\chi_b$. Para simplificar, supondremos que los c_{si} y las χ_s son reales. La densidad de probabilidad asociada a cada electrón en ϕ_i es

$$|\phi_i|^2 = c_{1i}^2\chi_1^2 + c_{2i}^2\chi_2^2 + \cdots + 2c_{1i}c_{2i}\chi_1\chi_2 + 2c_{1i}c_{3i}\chi_1\chi_3 + 2c_{2i}c_{3i}\chi_2\chi_3 + \cdots$$

Integrando esta ecuación para el espacio tridimensional y usando el hecho de que ϕ_i y χ_s están normalizadas, tenemos

$$1 = c_{1i}^2 + c_{2i}^2 + \cdots + 2c_{1i}c_{2i}S_{12} + 2c_{1i}c_{3i}S_{13} + 2c_{2i}c_{3i}S_{23} + \cdots \qquad (15.24)$$

donde las S son las integrales de solapamiento: $S_{12} = \int \chi_1\chi_2 dv_1 dv_2$, etc. Mulliken propuso que los términos de (15.24) fueran prorrateados como sigue. Un electrón del OM ϕ_i contribuye con c_{1i}^2

a la población neta de χ_1, con c_{2i}^2 a la población neta de χ_2, etc., y contribuye con $2c_{1i}c_{2i}S_{12}$ a la población de solapamiento entre χ_1 y χ_2, con $2c_{1i}c_{3i}S_{13}$ a la población de solapamiento entre χ_1 y χ_3, etc.

Sea n_i los electrones del OM ϕ_i ($n_i = 0{,}1{,}2$), y simbolicemos con $n_{r,i}$ y $n_{r-s,i}$ las contribuciones de los electrones del OM ϕ_i a las poblaciones netas en χ_r y las de solapamiento entre χ_r y χ_s, respectivamente. Tenemos

$$n_{r,i} = n_i c_{ri}^2, \qquad n_{r-s,i} = n_i(2c_{ri}c_{si}S_{rs}) \tag{15.25}$$

Sumando para todos los OM ocupados, obtenemos la ***población neta*** de Mulliken, n_r, en χ_r, y la ***población de solapamiento***, $n_r - s$, para el par χ_r y χ_s, como

$$n_r = \sum_i n_{r,i} \quad \text{y} \quad n_{r\text{-}s} = \sum_i n_{r\text{-}s,i}$$

La suma de las poblaciones neta y de solapamiento es igual al número total de electrones de la molécula (Problema 15.20): $\sum_r n_r + \sum_{r>s}\sum_s n_{r-s} = n$.

EJEMPLO Para los OM del H_2O de (15.20), calcular las contribuciones a la población neta y de solapamiento del OM $2a_1$, y obtener n_r para cada función de base. Usar $H_1 1s$ y $H_2 1s$ como funciones de base, en lugar de las funciones de base adaptadas a la simetría.

Para obtener las poblaciones de solapamiento, necesitamos las integrales de solapamiento. Ya que se usa un OA ortogonalizado $2s$, todas las funciones de base centradas sobre el oxígeno son mutuamente ortogonales, y las poblaciones de solapamiento son cero para todos los pares de funciones centradas en el oxígeno. (Para bases extendidas, esto no es cierto. Por ejemplo, una base DZ emplea dos funciones tipo $1s$ sobre el oxígeno, y estas funciones no son ortogonales entre ellas.) Las integrales de solapamiento entre bases de STO centradas en diferentes átomos se pueden obtener por interpolación en las tablas de R.S. Mulliken et al., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949). Se obtiene (Problema 15.21)

$$\langle \mathrm{H_1}1s|\mathrm{O}1s\rangle = \langle \mathrm{H_2}1s|\mathrm{O}1s\rangle = 0.054, \quad \langle \mathrm{H_1}1s|\mathrm{O}2s_{\perp}\rangle = \langle \mathrm{H_2}1s|\mathrm{O}2s_{\perp}\rangle = 0.471$$

$$\langle \mathrm{H_1}1s|\mathrm{O}2p_y\rangle = -\langle \mathrm{H_2}1s|\mathrm{O}2p_y\rangle = 0.319, \quad \langle \mathrm{H_1}1s|\mathrm{O}2p_z\rangle = \langle \mathrm{H_2}1s|\mathrm{O}2p_z\rangle = 0.247$$

$$\langle \mathrm{H_1}1s|\mathrm{H_2}1s\rangle = 0.238$$

Las contribuciones a las poblaciones netas en las funciones de base de dos electrones del OM $2a_1$ vienen dadas por (15.25) y (15.20) como $n_{\mathrm{O}1s,2a_1} = 2(-0.027)^2 - 0.0015$, $n_{\mathrm{O}2s_{\perp},2a_1} = 2(0.820)^2 = 1.345$, $n_{\mathrm{O}2p_z,2a_1}$=0.035, $n_{\mathrm{H_1}1s,2a_1} = 2(0.152)^2 - 0.046$, $n_{\mathrm{H_2}1s,2a_1} - 0.046$. Las contribuciones $2a_1$ a las poblaciones de solapamiento no nulas vienen dadas por (15.25) y (15.20) como

$$n_{\mathrm{O}1s-\mathrm{H_1}1s,2a_1} = 2(2)(-0.027)(0.152)(0.054) = -0.0009 = n_{\mathrm{O}1s-\mathrm{H_2}1s,2a_1}$$

$$n_{\mathrm{O}2s_{\perp}-\mathrm{H_1}1s,2a_1} = 0.235 = n_{\mathrm{O}2s_{\perp}-\mathrm{H_2}1s,2a_1}$$

$$n_{\mathrm{O}2p_z-\mathrm{H_1}1s,2a_1} = 0.020 = n_{\mathrm{O}2p_z-\mathrm{H_2}1s,2a_1}, \quad n_{\mathrm{H_1}1s-\mathrm{H_2}1s,2a_1} = 0.022$$

La población neta del O$1s$ se obtiene a partir de (15.25) y (15.20) como la suma de contribuciones de cada OM ocupado:

$$n_{\mathrm{O}1s} = 2(1.000)^2 + 2(-0.027)^2 + 2(-0.026)^2 = 2.00$$

Las poblaciones netas para las otras funciones de base son (Problema 15.22a): $n_{\mathrm{O}2s_{\perp}} = 1.85$, $n_{\mathrm{O}2p_x} = 2.00$, $n_{\mathrm{O}2p_y} = 0.78$, $n_{\mathrm{O}2pz} = 1.27$, $n_{\mathrm{H_1},1s} - 0.54_5$, $n_{\mathrm{H_2}1s} = 0.54_5$.

Para decidir cuándo es enlazante el OM ϕ_i en una molécula covalente, examinamos la suma de las contribuciones a la población de solapamiento, $n_{r-s,i}$, con las que las funciones de base χ_r

y χ_s están ligadas a los diferentes átomos. Si esta contribución a la población de solapamiento interatómica es substancialmente positiva, el OM es enlazante; si es substancialmente negativa, el OM es antienlazante. Si es cero o próxima a cero, el OM es no enlazante.

Por ejemplo, para el OM $3a_1$ de (15.20), el solapamiento de O1s con el $H_1 1s$ contribuye con $2(2)(-0.026)(0.264)(0.054) = -0.001_5$, el solapamiento de O1$s$ con $H_2 1s$ contribuye con -0.001_5, el solapamiento de $O2s_\perp$ con $H_1 1s$ contribuye con $2(2)(-0.502) \times (0.264)(0.471) = -0.250$, el solapamiento de $O2s_\perp$ con $H_2 1s$ contribuye con -0.250, el solapamiento de $O2p_z$ con $H_1 1s$ contribuye con 0.205 y con $H_2 1s$ contribuye con 0.205, y el solapamiento de $H_1 1s$ con $H_2 1s$ contribuye con $2(2)(0.264)^2(0.238) = 0.066$. Sumando, obtenemos una población de solapamiento interatómica de -0.03 para el OM $3a_1$. Este valor es próximo a cero. lo que indica un OM no enlazante (par solitario). La población de solapamiento interatómica para el $2a_1$ se encuentra que es 0.53, y para el $1b_2$ 0.50 (Problema 15.22b). Éstos son OM enlazantes. Para el OM de capa interna $1a_1$, obtenemos 0.00.

En lugar de prorratear los electrones entre las poblaciones netas para las funciones de base y entre las poblaciones de solapamiento para las parejas de funciones de base, es conveniente, para algunos propósitos, prorratear los electrones entre las funciones de base solamente, sin poblaciones de solapamiento. Mulliken propuso que esto se hace desdoblando cada población de solapamiento n_{r-s} por igual entre las funciones de base χ_r y χ_s. Para cada función de base χ_r, esto da una ***población bruta*** N_r en χ_r que es igual a la población neta n_r más la mitad de la suma de las poblaciones de solapamiento entre χ_r y las otras funciones de base:

$$N_r = n_r + \frac{1}{2}\sum_{s\neq r} n_{r-s} \tag{15.26}$$

La suma de todas las poblaciones brutas es igual al número total de electrones de la molécula $\sum_{r=1}^{b} N_r = n$.

Por ejemplo, la contribución a la población bruta de $O2s_\perp$ del OM $2a_1$ de (15.20) es

$$N_{O2s_\perp,2a_1} = 2[(0.820)^2 + (0.820)(0.152)(0.471) + (0.820)(0.152)(0.471)] = 1.58$$

Se obtienen estas otras contribuciones a la población bruta del $O2s_\perp$: 0.00 del $1a_1$, 0.25 del $3a_1$, y cero del $1b_2$ y del $1b_1$. La suma de estas contribuciones da la población bruta (o número de ocupación) de 1.83 para el $O2s_\perp$. Llevando a cabo el cálculo para las otras funciones de base, se obtienen (Problema 15.22c) las siguientes poblaciones brutas (las contribuciones se han listado en el orden $1a_1$, $2a_1$, $1b_2$, $3a_1$, $1b_1$): $N_{O1s} = 2.00 + 0.00 + 0 + 0.00 + 0 = 2.00$; $N_{O2s_\perp} = 1.83$; $N_{O2p_x} = 0 + 0 + 0 + 0 + 2 = 2$; $N_{O2p_y} = 0 + 0 + 1.12 + 0 + 0 = 1.12$; $N_{O2p_z} = 0 + 0.05_5 + 0 + 1.44_5 + 0 = 1.50$; $N_{H_1 1s} = 0.00 + 0.18_4 + 0.44_2 + 0.150 + 0 = 0.77_6$; $N_{H_2 1s} = 0.77_6$.

La suma de las poblaciones brutas para todas las funciones de base centradas en el átomo B da la ***población atómica bruta*** N_B para el átomo B:

$$N_B = \sum_{r\in B} N_r$$

donde la notación $r \in B$ denota todas las funciones de base centradas en el átomo B. Con la condición de que todas las funciones de base estén centradas en los átomos (lo cual es cierto usualmente), la suma de las poblaciones atómicas brutas es igual al número de electrones de la molécula. La ***carga atómica neta***, q_B, sobre el átomo B con número atómico Z se define como

$$q_B \equiv Z_B - N_B$$

Por ejemplo, para la función de onda del H_2O de Pitzer-Merrifield, las poblaciones atómicas brutas, obtenidas sumando las poblaciones brutas de las funciones de base sobre cada átomo, son

$N_O = 2.00 + 1.83 + 2 + 1.12 + 1.50 = 8.45$, $N_{H_1} 0.77_6 = N_{H_2}$; las cargas netas son $q_O = 8 - 8.45 = -0.45$, $q_{H_1} = 1 - 0.77_6 = 0.22_4 = q_{H_2}$. Como era de esperar, el oxígeno está cargado negativamente.

No se puede tener demasiada confianza en los números calculados por análisis de población. La asignación por parte de Mulliken de la mitad de la población de solapamiento a cada función de base, es arbitraria y, a veces, da lugar a resultados sin significado físico (*véase* Mulliken y Ermler, *Diatomic Molecules*, páginas 36-38, 88-89). Por otra parte, un pequeño cambio en la base puede producir un cambio grande en las cargas netas calculadas. Por ejemplo, las cargas atómicas netas sobre cada átomo de H en CH_4, NH_3, H_2O y HF calculadas con las funciones de onda HF/STO-3G y HF/3-21G son (*Hehre* et al., Sección 6.6.2)

	CH_4	NH_3	H_2O	HF
STO-3G	0.06	0.16	0.18	0.21
3-21G	0.20	0.28	0.36	0.45

La comparación de los valores calculados con la misma base muestra, correctamente, un crecimiento de la carga sobre cada átomo de H conforme la electronegatividad aumenta desde C a N, a O a F, pero la comparación de los valores calculados con diferentes bases podría, erróneamente, dar lugar a que se dijera que el enlace C−H en CH_4 es más polar que el enlace O−H en el H_2O.

Una mejora del análisis de población de Mulliken (MPA) es el ***análisis de población natural*** (NPA) [A.E. Reed, R.B. Weinstock y F. Weinhold, *J. Chem. Phys*, **83**, 735 (1985)], que utiliza ideas relacionadas con los orbitales naturales (Sección 13.21). Aquí, primero se calculan una serie de orbitales atómicos naturales ortonormales (NAO) a partir de bases de OA χ_r. Los NAO se usan, entonces, para calcular la serie de orbitales de enlace naturales ortonormales (NBO), donde cada NBO ocupado se clasifica como core, par solitario u orbital de enlace. Usando estos NBO, se lleva a cabo el análisis de población. Las cargas atómicas netas NPA muestran menor dependencia de la base que las que provienen del análisis de población de Mulliken. En la sección siguiente, se discutirán otros métodos para asignar cargas atómicas netas.

Una revisión del análisis de población recomendaba que, en vista de la existencia de métodos mejorados, no se debía usar más el análisis de población de Mulliken [S.M. Bachrach, en K. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 5, VCH (1994), Capítulo 3.]

15.8 EL POTENCIAL ELECTROSTÁTICO MOLECULAR Y LAS CARGAS ATÓMICAS

El potencial electrostático molecular. El ***potencial eléctrico*** ϕ en un punto P del espacio, se define como el trabajo reversible por unidad de carga necesario para mover una carga test infinitesimal, Q_t, desde el infinito a P, y se escribe como $\phi_P \equiv \omega_{\infty \to P}/Q_t$. La unidad SI de ϕ es el voltio (V), donde 1 V $\equiv$ 1J/C. Cuando hacemos un trabajo reversible, ω, sobre la carga test, cambiamos su energía potencial en ω (del mismo modo que, reversiblemente, un aumento o disminución de masa en el campo gravitacional terrestre cambia su energía potencial). Si tomamos la energía potencial de Q_t como cero en el infinito, tendremos, por tanto, $V_P = \omega_{\infty \to P} = \phi_P Q_t$. La energía potencial V de una carga en un punto P (donde el potencial eléctrico es ϕ_P) es $\phi_P Q_t$. A partir de la definición de ϕ_P, realmente se deduce (Problema 15.23) que en el espacio alrededor de un punto de carga Q, el potencial eléctrico (en unidades SI) es $\phi_P = Q/4\pi\varepsilon_0 d$, donde d es la distancia entre el punto P y la carga. El potencial eléctrico es una función de la posición (x, y, z) del punto P en el espacio: $\phi = \phi(x, y, z)$.

Si nuestro sistema consta de una simple carga puntual Q_A localizada en (x_A, y_A, z_A), entonces $\phi_1 = Q_A/4\pi\varepsilon_0 r_{1A}$, donde r_{1A} es la distancia entre el punto A y el punto 1, con coordenadas

(x_1, y_1, z_1). Si nuestro sistema consta de varias cargas puntuales, entonces cada una contribuye a ϕ, y

$$\phi_1 = \sum_i \frac{Q_i}{4\pi\varepsilon_0 r_{1i}} \tag{15.27}$$

Si nuestro sistema es una molécula, la veremos como un conjunto de cargas nucleares puntuales y cargas electrónicas embebidas en una distribución continua. Los electrones son cargas puntuales, y no están realmente dispersas en una distribución continua de carga, pero la descripción nube de carga electrónica es una aproximación razonable cuando se consideran las interacciones entre dos moléculas que no están demasiado próximas entre sí. La probabilidad de encontrar un electrón molecular en un estrecho volumen $dV = dxdydz$ es ρdV, donde ρ es la densidad de probabilidad electrónica [Ecuación (13.128)]. Por tanto, la cantidad de carga electrónica en dV es $-e\rho\, dV$. La suma de las contribuciones de la carga electrónica molecular y de los núcleos, α, da el potencial eléctrico molecular

$$\phi(x_1, y_1, z_1) = \sum_\alpha \frac{Z_\alpha e}{4\pi\varepsilon_0 r_{1\alpha}} - e \iiint \frac{\rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}\, dx_2\, dy_2\, dz_2 \tag{15.28}$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos 1 y 2, y la integración se extiende a todo el espacio. En unidades atómicas, e y $4\pi\varepsilon_0$ desaparecen de (15.28).

Los químicos cuánticos llaman comúnmente a ϕ ***potencial electrostático molecular*** (MEP). Pese a que las unidades SI de ϕ son voltios, los químicos cuánticos multiplican tradicionalmente (15.28) por la carga del protón e (por tanto, convierten sus unidades en julios) y por la constante de Avogadro, N_A, (por tanto, convierten sus unidades a julios por mol). Así, el valor del MEP de un químico cuántico en un punto P sería la energía de interacción eléctrica molar entre la molécula y una carga test de magnitud e situada en el punto P, suponiendo que la molécula no está polarizada por la carga test.

Para calcular $\phi(x, y, z)$, se calcula una función de onda electrónica aproximada para la geometría de equilibrio (Sección 15.11), se usa (13.128) para calcular $\rho(x, y, z)$ de la función de onda aproximada, y se usa (15.28) para calcular ϕ. El MEP que se obtiene no se ve afectado grandemente por la elección de la base o por la inclusión de la correlación electrónica. El MEP, a menudo, se calcula a nivel de teoría HF/6-31G*.

La densidad de probabilidad electrónica $\rho(x, y, z)$ nos dice cómo está distribuida la carga en una molécula. El MEP $\phi(x, y, z)$, nos dice la energía de interacción entre una carga test no polarizada en (x, y, z), y la distribución en la molécula de las cargas nucleares y cargas electrónicas. El MEP se dibuja comúnmente mediante un mapa de contorno que muestra las curvas de ϕ constante en un plano particular a través de la molécula, o por una superficie en el espacio tridimensional en el que ϕ es constante. Los MEP que se obtienen generalmente son positivos en la región espacial de la molécula, debido a la fuerte contribución positiva de los núcleos. Fuera de la molécula, ϕ puede ser positivo o negativo. Para las moléculas de H_2O y $HC(O)NH_2$, el MEP es negativo en la región fuera del átomo de oxígeno, y positivo fuera de los otros átomos.

Cuando dos átomos se aproximan entre sí, el MEP de cada uno juega un papel clave en su interacción. Una especie electrofílica (amante de electrones) atacará, preferentemente, una molécula en los sitios en que el MEP es más negativo. Los MEP intervienen en procesos de reconocimiento molecular tales como las interacciones enzima-sustrato y receptor-droga.

Si modelamos cada átomo de la molécula como una esfera de radio igual al radio de van der Waals del átomo (para átomos ligados, estas esferas solapan), la ***superficie de van der Waals*** de una molécula se define por las superficies de la cara externa de esas esferas atómicas. En la discusión de las interacciones intermoleculares, son más significativos los MEP de las regiones externas de la superficie de van der Waals. Para obtener información sobre el papel de los MEP en

procesos bioquímicos, *véase* B.Honig y A. Nicholls, *Science*, **268**, 1144 (1995). Para una revisión de los MEP, *véase* P. Politzer y J.S. Murray en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.) *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2., VCH, 1991 Capítulo 7.

Cargas atómicas. Mientras que el MEP es una cantidad significativa físicamente y bien definida, que puede calcularse con precisión a partir de una función de onda razonablemente precisa, no hay una respuesta única y bien definida a la pregunta de qué carga hay sobre un átomo particular en una molécula. (Los términos *carga atómica, carga atómica neta*, y *carga atómica parcial*, se usan como sinónimos.)

Como se hizo notar en la Sección 15.7, el análisis de población de Mulliken proporciona cargas atómicas que varían erráticamente conforme se mejora la base. Los mejores valores se obtienen a partir del análisis de población natural.

Una forma popular de obtener cargas atómicas razonables Q_α es ajustando el MEP ϕ. Primeramente, se emplea una función de onda molecular para calcular los valores de ϕ en una parrilla de muchos puntos en la región fuera de la superficie de van der Waals de la molécula. A continuación, se sitúa la carga Q_α en cada núcleo α, y se calcula en cada punto de la parrilla la cantidad $\phi^{\text{aprox}} \equiv \sum_\alpha Q_\alpha e/4\pi\varepsilon_0 r_{i\alpha}$. Entonces, se varían los valores de Q_α (sujetos a la restricción de que sumen cero para la molécula neutra), de forma que se minimice la suma de los cuadrados de las desviaciones $\phi_i^{\text{aprox}} - \phi_i$ en los puntos de la parrilla. Diferentes formas de elegir los puntos y de incluir otros refinamientos dan lugar a diferentes esquemas para obtener las cargas atómicas Q_α, que se llaman **cargas ESP** (potencial electrostático). Dos esquemas habituales son el método de Singh-Kollman y el CHELPG (cargas a partir de potenciales electrostáticos por el método de la parrilla).

Otro procedimiento para obtener las cargas atómicas es hacer uso la teoría de Bader **átomos en moléculas** (AIM) [*Bader*; R.F.W. Bader, *Chem. Reev.*, **91**, 893 (1991)]. Aquí, se calcula primero una función de onda aproximada para la molécula, y a partir de esta función de onda se calcula la densidad de probabilidad electrónica $\rho(x, y, z)$. Se imagina un boceto del gráfico de todas las superficies de contorno de ρ constante (superficies isodensas). Entonces, se dibujan las lineas (llamadas *camino del gradiente*) a través del espacio tridimensional, de modo que cada punto está sobre una linea dada, que es perpendicular a la superficie isodensa y pasa a través del punto. (Un ejemplo simple es el átomo de H en el estado fundamental. Aquí, las superficies isodensas son esferas centradas en los núcleos, y los caminos de gradiente son los radios que salen de los núcleos.) Se obtiene que la mayor parte de tales caminos de gradiente parten del infinito y finalizan en uno de los núcleos. Para moléculas que contienen anillos (por ejemplo el benceno), muchos caminos de gradiente van del punto en el que ρ es mínimo a los núcleos. La región del espacio tridimensional Ω_A perteneciente al átomo A de la molécula se define, entonces, como la región que contiene todos los caminos de gradiente que finalizan en el núcleo del átomo A. La carga AIM sobre el átomo A se define, entonces, por $Q_A = Z_A - \int_{\Omega_A} \rho\, dV$, donde la integración se extiende a la región Ω_A.

Se puede demostrar que el vector gradiente ∇_ρ en el punto P es perpendicular a la superficie isodensa $\rho =$ constante en P. Solamente hay una dirección perpendicular a la superficie en un punto particular, de forma que la linea dibujada perpendicular a las superficies isodensas tendrá, en cualquier punto, la misma dirección que $\nabla\rho$. Por tanto, tal linea se llama *camino de gradiente*. Debido a que $\nabla\rho$ tiene una única dirección en cada punto del espacio (excepto para los puntos en que es cero o indefinida), los caminos de gradiente de los diferentes núcleos no se pueden cruzar uno con otro, y los caminos de gradiente que terminan en cada núcleo dividen al espacio en regiones sin solapamiento, una para cada átomo.

Otra carga atómica definida es la carga tensor polar atómica generalizada (GAPT) [J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8333 (1989); *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1469 (1989)], definida por $Q_A \equiv (\partial\mu_x/\partial x_A + \partial\mu_y/\partial y_A + \partial\mu_z/\partial z_A)/3$, donde μ_x es la componente x del momento dipolar molecular, y x_A es la coordenada x del núcleo A. Se puede demostrar que las cargas GAPT de una

molécula neutra suman cero. Las cargas GAPT muestran menos dependencia de la base que las cargas de Mulliken.

Las cargas atómicas calculadas se usan como parámetros en cálculos de mecánica molecular (Sección 16.6) para modelar las interacciones electrostáticas entre átomos no enlazados. A menudo, se usan con este propósito las cargas derivadas ESP.

Para una revisión de las cargas atómicas, *véase* D.E. Williams, en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2, VCH, 1991, Capítulo 6.

15.9 OM LOCALIZADOS

La idea de *enlace* químico entre un par de átomos de una molécula es fundamental en química. La evidencia experimental que apoya este concepto es substancial. Se pueden asignar energías de enlace a varios tipos de enlaces y obtener buenas estimaciones para los calores de atomización de la mayor parte de moléculas, sumando las energías de los enlaces individuales. Se pueden también analizar otras propiedades moleculares (por ejemplo, la susceptibilidad magnética o el momento dipolar) como la suma de las contribuciones de los enlaces individuales (y pares solitarios). El espectro infrarrojo de un compuesto que contiene un grupo —O—H muestra una banda característica próxima a 3600 cm^{-1}; esta banda vibracional de tensión aparece casi a la misma frecuencia en HOH, HOCl y CH_3OH. La longitud de un enlace O—H es casi constante de una molécula a otra (en torno a 0.96 Å).

La descripción OM del H_2O presentada en la Sección 15.6 parece tener graves deficiencias ya que parece incoherente con la existencia de enlaces individuales en la molécula. Cada uno de los OM enlazantes de (15.20) está deslocalizado sobre la molécula entera. Si se comparan los OM enlazantes de HOH y de HOCl, los encontraríamos bastante diferentes. Sabemos que la parte OH de estas dos moléculas es similar. Realmente, la teoría OM ***puede*** explicar la cuasi invarianza observada de una clase dada de enlace químico, como evidenciaremos ahora.

La aproximación OM al estado fundamental del agua es un determinante de Slater de la forma

$$|\phi_1\overline{\phi_1}\phi_2\overline{\phi_2}\phi_3\overline{\phi_3}\phi_4\overline{\phi_4}\phi_5\overline{\phi_5}| \tag{15.29}$$

Traduciendo (15.29) a palabras, diremos que hay dos electrones en cada uno de los OM ortonormales ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 y ϕ_5. Sin embargo, esta descripción OM no es única. La suma de un múltiplo de una columna de un determinante a otra columna deja inalterado el valor del determinante. Sumando la columna 7 a la columna 9 y la columna 8 a la columna 10 en (15.29), tenemos

$$|\phi_1\overline{\phi_1}\phi_2\overline{\phi_2}\phi_3\overline{\phi_3}\phi_4\overline{\phi_4}(\phi_4+\phi_5)(\overline{\phi_4+\phi_5})| \tag{15.30}$$

Este determinante nos permite decir que la molécula tiene doblemente ocupados cada uno de los OM ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4, y $\phi_4+\phi_5$. A pesar de las diferentes descripciones verbales, las funciones de onda (15.29) y (15.30) son idénticas.

[En la discusión de los cálculos SCF, usamos OM $2s$ ortogonalizados de la forma $a(1s)+b(2s)$, donde $2s$ es un orbital de tipo Slater $2s$ (sin nodos). Este procedimiento está justificado por el uso de la libertad de sumar un múltiplo de una columna de un determinante a otra; la función de onda determinantal para el átomo de oxígeno es la misma, tanto cuando se usa el OA $2s$, como cuando se usa el ortogonalizado $2s_{\perp}$.

Una objeción que podemos poner a (15.30) es que el OM $\phi_4+\phi_5$ no es ni normalizado ni ortogonal a ϕ_4. Consideremos, sin embargo, el determinante de Slater

$$|\phi_1\overline{\phi_1}\phi_2\overline{\phi_2}\phi_3\overline{\phi_3}(b\phi_4+c\phi_5)(\overline{b\phi_4+c\phi_5})(c\phi_4-b\phi_5)(\overline{c\phi_4-b\phi_5})| \tag{15.31}$$

donde b y c son dos constantes reales cualesquiera, tales que

$$b^2 + c^2 = 1 \tag{15.32}$$

Mostramos ahora que (15.31) y (15.29) son la misma función. La multiplicación de las columnas 7 y 8 de (15.29) por b, y de las columnas 9 y 10 por $-b^{-1}$, da

$$|\cdots b\phi_4(\overline{b\phi_4})(-b^{-1}\phi_5)(\overline{-b^{-1}\phi_5})|$$

Este paso multiplica (15.29) por $b^2(-b^{-1})^2 = 1$. A continuación, $-bc$ veces la columna 9 se suma a la columna 7, y $-bc$ veces la columna 10 se suma a la columna 8, para dar

$$|\cdots (b\phi_4 + c\phi_5)(\overline{b\phi_4 + c\phi_5})(-b^{-1}\phi_5)(\overline{-b^{-1}\phi_5})|$$

Finalmente, c/b veces la columna 7 se suma a la columna 9, c/b veces la columna 8 se suma a la columna 10 y se usa (15.32). Esto da

$$|\cdots (b\phi_4 + c\phi_5)(\overline{b\phi_4 + c\phi_5})(c\phi_4 - b\phi_5)(\overline{c\phi_4 - b\phi_5})|$$

Esto completa la demostración. La ortonormalidad de los OM $(c\phi_4 - b\phi_5)$ y $(b\phi_4 + c\phi_5)$ se deduce de (15.32) y de la ortonormalidad de ϕ_4 y ϕ_5. Así, podemos decir que la molécula tiene cada uno de los OM ortonormales

$$\phi_1, \quad \phi_2, \quad \phi_3, \quad b\phi_4 + c\phi_5, \quad c\phi_4 - b\phi_5 \tag{15.33}$$

doblemente ocupado.

Hay un número infinito de descripciones OM coherentes con (15.29): Sean d y e dos constantes reales cualesquiera, tales que $d^2 + e^2 = 1$. Si se aplica el procedimiento usado para pasar de (15.29) a (15.31) a las columnas 5,6,7 y 8 de (15.31), terminamos en

$$\begin{aligned}&|\phi_1\overline{\phi_1}\phi_2\overline{\phi_2}(d\phi_3 + be\phi_4 + ce\phi_5)(\overline{d\phi_3 + be\phi_4 + ce\phi_5})\\ &\qquad \times (e\phi_3 - bd\phi_4 - cd\phi_5)(\overline{e\phi_3 - bd\phi_4 - cd\phi_5})(c\phi_4 - b\phi_5)(\overline{c\phi_4 - b\phi_5})|\end{aligned}$$

Podemos así decir que la configuración electrónica tiene cada uno de los OM ortonormales

$$\phi_1, \quad \phi_2, \quad (d\phi_3 + be\phi_4 + ce\phi_5), \quad (e\phi_3 - bd\phi_4 - cd\phi_5), \quad (c\phi_4 - b\phi_5)$$

doblemente ocupado. Continuando de esta forma, podemos deducir cada uno de los OM ortonormales como una combinación lineal de todos los OM originales ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4 y ϕ_5. Para las condiciones generales que deben satisfacer los coeficientes de estas combinaciones lineales, *véase* Szabo y Ostlund, Sección 3.2.3.

Así, para un estado electrónico de capa cerrada dado de una molécula, hay muchas descripciones OM posibles. Los OM deslocalizados del H_2O (15.20) están determinados unívocamente como las soluciones de las ecuaciones SCF [Ecuación (13.148)]

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \qquad i = 1, 2, \ldots \tag{15.34}$$

Por tanto, el lector puede estar maravillado de que podamos obtener otras series de OM que también minimizan la integral variacional. Realmente, la Ecuación (15.34) no es la ecuación más general que satisfacen los OM para minimizar la integral variacional. Deduciendo las ecuaciones SCF, se obtiene que los OM Hartree-Fock deben satisfacer

$$\hat{F}\phi_i = \sum_{j=1}^{N} \lambda_{ji}\phi_j, \qquad i = 1, \ldots, N \tag{15.35}$$

donde la suma se extiende a los OM ocupados. Las λ son ciertas constantes (multiplicadores de Lagrange), que se pueden elegir arbitrariamente, sujetas al requerimiento de ortonormalidad. Las

diferentes elecciones de las λ dan diferentes series de OM, pero todas estas series minimizan la integral variacional. Para una configuración de capa cerrada, una elección posible de las λ se puede demostrar que es

$$\lambda_{ji} = \varepsilon_i \delta_{ij} \tag{15.36}$$

Esta elección reduce (15.35) a (15.34). [Para la demostración de (15.35) y (16.36), *véase* S.M. Blinder, *Am. J. Phys.*, **33**, 431 (1965); *Szabo y Oustlund*, Capítulo 3.]

Los OM deslocalizados [como los que se dan en (15.20) para el H_2O] que satisfacen (15.34) se denominan OM SCF ***canónicos***. Los OM canónicos son funciones propias del operador de Fock, que conmuta con los operadores de simetría molecular, y, por tanto, cada uno de los OM canónicos se transforma de acuerdo con una de las posibles especies de simetría molecular. Una serie de OM como (15.33) satisface (15.35), pero no (15.34), y no necesariamente se transforma de acuerdo con las especies de simetría molecular.

Para una configuración de capa cerrada, se pueden obtener OM deslocalizados canónicos que satisfagan (15.34) y que se transformen de acuerdo con las especies de simetría molecular; sin embargo, la forma de $\hat{F}$ es más complicada que en el caso de capa cerrada. [*Véase* C.C. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).]

De las posibles series de OM formadas como combinaciones lineales de los OM canónicos deslocalizados del agua, una serie que atraería a los químicos es aquélla para la que la densidad de probabilidad de cada OM enlazante estuviera localizada en la región de uno de los enlaces O$-$H. Hay muchas formas de tomar las combinaciones lineales de los OM deslocalizados para obtener dichos OM ***localizados***. Un requerimiento natural que los dos OM enlazantes localizados del agua tendrían que satisfacer, es que fueran equivalentes entre sí; esto es, cada OM enlazante localizado del agua se transformará en el otro mediante una operación de simetría $\hat{C}_2(z)$ (Figura 15.7). Los OM localizados que se permutan con otros por una operación de simetría que permuta enlaces químicos equivalentes, se denominan *orbitales equivalentes*. Como veremos, los OM localizados reconcilian la teoría OM con la descripción intuitiva del enlace químico de los químicos.

Para el H_2O, la fórmula de electrones-punto de Lewis sugiere que los OM localizados son un par de orbitales enlazantes equivalentes $b(OH_1)$ y $b(OH_2)$, un orbital 1s de capa interna del oxígeno, i(O), y dos OM equivalentes de pares solitarios, l_1(O) y l_2(O), del oxígeno.

Los OM más "localizados" son aquéllos que están más separados entre sí; por eso, queremos significar que la serie de OM para los que la repulsión interelectrónica entre los diferentes OM, vista como "nube de carga", es mínima. La energía de repulsión entre las nubes de carga del electrón 1 en el OM ϕ_i y el electrón 2 en el OM ϕ_j, es una integral de Coulomb de la forma (9.100). Entonces, la energía de repulsión de la nube de carga interorbital es

$$4\sum_i \sum_{j>i} \iint |\phi_i(1)|^2 |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}}\, dv_1\, dv_2 \tag{15.37}$$

donde la suma se extiende a los OM ocupados. (El factor 4 proviene de las cuatro repulsiones interorbitales de los electrones en cada par OM.) Definimos los OM localizados como aquellos OM ortonormales que minimizan (15.37). [Insistimos en que la minimización de (15.37) implica la maximización de la repulsión electrónica *intra*orbital y la minimización de la magnitud de la energía de intercambio (interorbital).] Esta definición fué sugerida originalmente por Lennard-Jones y Pople, y se ha aplicado a muchas moléculas por Edmiston y Ruedemberg [C. Edmiston y K. Ruedemberg, *Rev. Mod. Phys.*,**35**, 457 (1963); *J.Chem. Phys.*,**43**, 597 (1965); P.O. Löwdin, ed. *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, Academic Press, 1966, páginas 263-280].

Los OM que minimizan (15.37) se llaman OM de ***energía localizada***. Para moléculas con simetría, esperamos que los OM de energía localizada sean también orbitales equivalentes y, de

esta forma, esto está soportado por los OM de energía localizada calculados. Los OM de energía localizada son, por tanto, una generalización de los OM equivalentes.

Liang y Taylor calcularon los OM de energía localizada para el H_2O partiendo de los OM canónicos de base mínima (15.20). En términos de los OM canónicos (deslocalizados), Liang y Taylor obtuvieron (J.H. Liang, Ph. Thesis, Ohio State University, 1970; citado en F. Franks, ed. *Water*, Vol. 1 Plenum, 1972, página 42)

$$\begin{array}{rcllllllll} i(\mathrm{O}) & = & 0.99(1a_1) & - & 0.12(2a_1) & & & + & 0.06(3a_1) & & \\ b(\mathrm{OH}_1) & = & 0.05(1a_1) & + & 0.57(2a_1) & + & 0.71(1b_2) & + & 0.42(3a_1) & & \\ b(\mathrm{OH}_2) & = & 0.05(1a_1) & + & 0.57(2a_1) & - & 0.71(1b_2) & + & 0.42(3a_1) & & \\ l_1(\mathrm{O}) & = & 0.08(1a_1) & + & 0.42(2a_1) & & & - & 0.57(3a_1) & - & 0.71(1b_1) \\ l_2(\mathrm{O}) & = & 0.08(1a_1) & + & 0.42(2a_1) & & & - & 0.57(3a_1) & + & 0.71(1b_1) \end{array} \tag{15.38}$$

El par solitario del OM $1b_1$ ($2p_{xO}$) está dividido por igual entre los orbitales localizados de par solitario equivalentes ($\sqrt{1/2} = 0.71$). El OM $1a_1$ de capa interna sólo contribuye substancialmente al OM i(O). El OM enlazante $1b_2$ está dividido por igual entre los dos OM enlazantes localizados. El OM enlazante $2a_1$ proporciona contribuciones substanciales a los dos OM enlazantes localizados, y una menor, pero substancial, contribución a los OM de par solitario localizados. El OM $3a_1$, mayormente de par solitario, proporciona contribuciones substanciales a los OM de par solitario localizados, y menores contribuciones a los OM enlazantes localizados.

En términos de OA, los OM de energía localizada del H_2O son

$$\begin{array}{rcrrrr} i(\mathrm{O}) & = & -0.007(\mathrm{H}_1 1s) & -0.007(\mathrm{H}_2 1s) & +0.99(\mathrm{O}1s) & -0.12(\mathrm{O}2s_\perp) \\ & & & & & +0.03(\mathrm{O}2p_z) \\ b(\mathrm{OH}_1) & = & 0.50(\mathrm{H}_1 1s) & -0.10(\mathrm{H}_2 1s) & +0.02(\mathrm{O}1s) & +0.25(\mathrm{O}2s_\perp) \\ & & & & +0.407(\mathrm{O}2p_z) & +0.441(\mathrm{O}2p_y) \\ b(\mathrm{OH}_2) & = & -0.10(\mathrm{H}_1 1s) & +0.50(\mathrm{H}_2 1s) & +0.02(\mathrm{O}1s) & +0.25(\mathrm{O}2s_\perp) \\ & & & & +0.407(\mathrm{O}2p_z) & -0.441(\mathrm{O}2p_y) \\ l_1(\mathrm{O}) & = & -0.09(\mathrm{H}_1 1s) & -0.09(\mathrm{H}_2 1s) & +0.09(\mathrm{O}1s) & +0.63(\mathrm{O}2s_\perp) \\ & & & & -0.39(\mathrm{O}2p_z) & -0.71(\mathrm{O}2p_x) \\ l_2(\mathrm{O}) & = & -0.09(\mathrm{H}_1 1s) & -0.09(\mathrm{H}_2 1s) & +0.09(\mathrm{O}1s) & +0.63(\mathrm{O}2s_\perp) \\ & & & & -0.39(\mathrm{O}2p_z) & +0.71(\mathrm{O}2p_x) \end{array} \tag{15.39}$$

La función de onda OM

$$|i(\mathrm{O})\overline{i(\mathrm{O})}b(\mathrm{OH}_1)\overline{b(\mathrm{OH}_1)}b(\mathrm{OH}_2)\overline{b(\mathrm{OH}_2)}l_1(\mathrm{O})\overline{l_1(\mathrm{O})}l_2(\mathrm{O})\overline{l_2(\mathrm{O})}|$$

es idéntica a (15.22).

Vamos a analizar estos OM localizados para el agua. El OM i(O) es casi un OA $1s$ puro de capa interna del oxígeno.

Para definir el ángulo entre los dos OM enlazantes localizados, dibujamos una línea del O al H_1 a lo largo de la cual la densidad de probabilidad electrónica en $b(\mathrm{OH}_1)$ es máxima, y dibujamos una línea similar del O al H_2. El ángulo entre estas líneas, cuando se intersectan en el núcleo del O, define el ángulo entre los OM enlazantes localizados. (Si este ángulo difiere significativamente del ángulo entre las rectas que unen los núcleos, se dice que el enlace está *flexionado*.) El ángulo entre los OM enlazantes localizados está determinado principalmente por las contribuciones de los OA $2p_y$ y $2p_z$ del oxígeno (con una pequeña influencia del OA $1s$ del hidrógeno). Para $b(\mathrm{OH}_1)$ la contribución $\mathrm{O}2p_y\mathrm{O}2p_z$ contiene los términos $0.407z_O + 0.441y_O$. Vamos a rotar las coordenadas en el plano zy un ángulo $\alpha = \arctan(0.441/0.407) = 47\frac{1}{2}^\circ$, como en la Figura 15.6. La relación

entre coordenadas en el sistema sin rotar y el sistema rotado $z'y'$, viene dada por las bien conocidas fórmulas

$$\begin{aligned} z' &= z \cos\alpha + y \operatorname{sen}\alpha \\ y' &= -z \operatorname{sen}\alpha + y \cos\alpha \end{aligned} \tag{15.40}$$

A partir de (15.40) y de la Figura 15.6, tenemos $0.407z_O + 0.441y_O = 0.600z'_O$. La multiplicación por el factor exponencial del OA $2p$ del oxígeno da

$$0.407(\text{O}2p_z) + 0.441(\text{O}2p_y) = 0.60(\text{O}2p_{z'}) \tag{15.41}$$

En otras palabras, el OA hibridado $2p_z2p_y$ del primer miembro de (15.41) es la misma función que 0.60 veces un OA $2p$ inclinado un ángulo de $47\frac{1}{2}^\circ$ con respecto al eje z. Así, los OA híbridos $2p_z2p_y$ enlazantes del oxígeno en $b(\text{OH}_1)$ y $b(\text{OH}_2)$ apuntan en la dirección general de los átomos de hidrógeno. La contribución de los átomos de hidrógeno al $b(\text{OH}_1)$ proviene mayormente del $\text{H}_1 1s$, y el solapamiento entre $\text{H}_1 1s$ y el híbrido del oxígeno $2p_z2p_y$ forma entonces el enlace químico $\text{O}-\text{H}_1$. El ángulo entre los dos OA híbridos del oxígeno en $b(\text{OH}_1)$ y $b(\text{OH}_2)$ es de 95°, y éste es aproximadamente el ángulo entre los OM enlazantes localizados.

Los OM enlazantes de energía localizada del H_2O, calculados con funciones de onda OM SCF de base extendida, se encontró que formaban un ángulo de 96° entre los híbridos del oxígeno que contribuyen a estos OM ,y un ángulo de 103° entre los mismos OM localizados, que es casi igual que el ángulo de enlace molecular, $104\frac{1}{2}^\circ$, lo que indica que los enlaces en el agua están flexionados sólo ligeramente. [W. von Niessen, *Theor. Chim. Acta*, **29**, 29 (1973).] En contraste, en la forzada molécula de ciclopropano, el ángulo entre los híbridos del carbono que contribuyen a los OM de energía localizada enlazantes carbono-carbono se desvían hacía afuera en 28° de las líneas internucleares [M.D. Newton, E. Switkes y W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2645 (1970)].

El OM de energía localizada $b(\text{OH}_1)$ no está completamente confinado en la región del enlace $\text{O}-\text{H}_1$. Vemos en (15.39) que este OM tiene una pequeña contribución del OA $\text{H}_2 1s$. (La relación de las contribuciones de los dos OA en un OM viene dada esencialmente por el cuadrado de la relación entre sus coeficientes.) Consideremos las contribuciones de $\text{O}2s_{\text{L}}$, $\text{O}2p_y$ y $\text{O}2p_z$ al $b(\text{OH}_1)$. El híbrido $2p_y2p_z$ tiene un lóbulo positivo en la región del enlace OH_1, y la contribución del OA $\text{O}2s_{\text{L}}$ refuerza este lóbulo positivo; entonces, el solapamiento con el $\text{H}_1 1s$ da el enlace O_{H_1}. El híbrido $2p_y2p_z$ tiene un lóbulo negativo en la cara del oxígeno opuesto al enlace OH_1; este lóbulo negativo está parcialmente (pero no completamente) cancelado con la contribución del $\text{O}2s_{\text{L}}$. Así, el OM $b\text{OH}_1$ tiene una "cola" en la cara del oxígeno que se dirige al H_1; esta cola a menudo está algo distorsionada en la dirección del H_2 por la contribución $-0.10\text{H}_2 1s$ (Figura 15.7). (Para representar precisamente contornos, *véase* F. Franks, ed. *Water*, Vol. 1, Plenum, New York, 1972, página 46) A pesar de esta cola, este OM está mucho más localizado que cualquier OM canónico enlazante de (15.20). Debido a que el $b(\text{OH}_1)$ está mayormente localizado en la región OH_1, esperamos solamente un pequeño cambio en su forma al pasar del HOH a, digamos, el HOCl. La cuasi invarianza observada en el enlace O−H de una molécula a otra se explica por la teoría OM empleando los OM enlazantes localizados. (El desprecio de las contribuciones de los OM localizados $\text{H}_2 1s$ y el $b(\text{OH}_1)$ da un orbital de dos centros llamado *orbital de enlace*.)

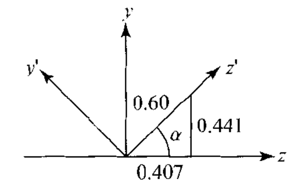


FIGURA 15.6 Una rotación de coordenadas en el plano yz.

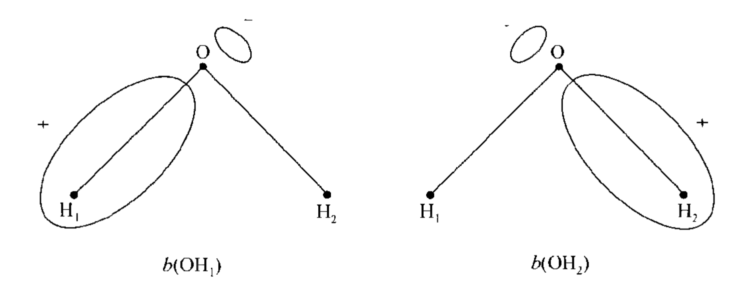


FIGURA 15.7 Bosquejo de los OM enlazantes localizados del H_2O

Finalmente, consideremos los dos OM de par solitario $l_1(O)$ y $l_2(O)$. Estos OM están principalmente localizados sobre el átomo de oxígeno, y son equivalentes entre sí. Se dirigen partiendo de los átomos de hidrógeno, y se proyectan por encima y por debajo del plano molecular (yz) (Figura 15.8). La operación $\hat{\sigma}_v(yz)$ intercambia los OM de par solitario. El ángulo entre ellos es, aproximadamente, de $2 \arctan(0.71/0.39) = 122°$. El ángulo entre OM de par solitario localizados calculado a partir de una función de onda más precisa es de 114°; W. von Niessen, *Theor. Chim. Acta*, **29**, 29 (1973).

Para el N_2, esperamos OM localizados (:N≡N:) que sean un OA $1s$ de capa interna de cada átomo, un OA de par solitario $2s$ sobre cada átomo, y tres OM enlazantes dispersos en los dos átomos. La descripción de OM canónicos es que el triple enlace consta de un enlace σ y dos enlaces π, como en la Sección 13.7. Edmiston y Ruedemberg encontraron que los OM enlazantes de energía localizada eran tres orbitales de enlace equivalentes, con forma de banana, espaciados 120° entre sí; los OA que contribuyen significativamente a los OM enlazantes localizados son los orbitales $2s, 2p\sigma, 2p\pi_x$ y $2p\pi_y$ de cada átomo. Los OM localizados $i(N_a)$ e $i(N_b)$ se encontró que eran OA $1s$ del nitrógeno casi puros. Cada uno de los OM localizados $l(N_a)$ y $l(N_b)$ es un híbrido de los OA $2s$ y $2p\sigma$ de los átomos de nitrógeno, con los OA $2s$ aportando la mayor contribución a los OM. Cada OM localizado de par solitario se dirige de un átomo de nitrógeno a otro.

El concepto de OM localizado no es tan ampliamente aplicable como el de OM canónico deslocalizado. Los OM deslocalizados son válidos para cualquier molécula. Sin embargo (como se ha hecho notar en la Sección 11.5), las funciones de onda Hartree-Fock de estados electrónicos de

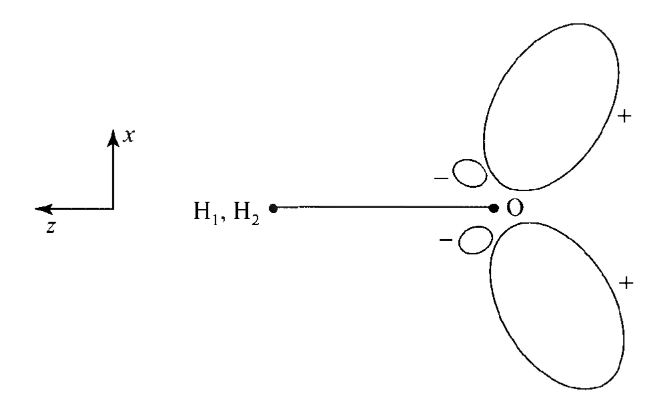


FIGURA 15.8 Bosquejo de los OM localizados de par solitario del H_2O

capa no cerrada son, en la mayor parte de casos, combinaciones lineales de *varios* determinantes de Slater [como ejemplo, *véase* (10.44) y (10.45)], y el anterior procedimiento de localización no se aplica a orbitales de capa abierta con estas funciones de onda. Así, en una molécula en un estado electrónico excitado con una configuración de capa abierta, los electrones de los OM incompletamente llenos están deslocalizados sobre la mayor parte de la molécula.

El gran éxito del concepto de enlace químico entre pares de átomos es un reflejo del hecho que los estados electrónicos fundamentales de la mayor parte de las moléculas tienen configuraciones de capa cerrada, para las que la descripción de OM localizados es tan válida como la descripción de OM deslocalizados.

Para moléculas de capa cerrada en el estado fundamental, estas propiedades que implican solamente a la función de onda del estado fundamental, se pueden calcular igual de bien mediante descripción de OM localizados, como mediante deslocalizados. Tales propiedades incluyen la densidad de probabilidad electrónica, el momento dipolar, la geometría y el calor de formación. Propiedades de una molécula que implican a la función de onda del estado fundamental, y también a la función de onda de un estado excitado de capa abierta o a la función de onda de un ión de capa abierta, no se pueden calcular usando la descripción de OM localizados. Tales propiedades incluyen el espectro de absorción electrónica y las energías de ionización moleculares.

Los OM localizados son aproximadamente transferibles de una molécula a otra, lo cual no es cierto para los OM canónicos. El OM $b(CH)$ localizado en el CH_4 es muy similar a los OM $b(CH)$ localizados en el C_2H_6 y en el CH_3OH [S. Rothenberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3389 (1969); *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 68 (1971)].

El cálculo de los OM de energía localizada de Edmiston-Ruedemberg consume mucho tiempo. Boys propuso un método para encontrar los OM localizados que es computacionalmente mucho más rápido que el método de Edmiston-Ruedenberg, y que da resultados similares en la mayor parte de los casos; *véase* D.A. Kleier, *J. Chem. Phys.*, **61**, 3905 (1974).

15.10 TRATAMIENTO OM SCF DEL METANO, ETANO Y ETILENO

Metano. Los OA para el cálculo SCF con base mínima del CH_4 son los OA del carbono $1s, 2s, 2p_x, 2p_y$ y $2p_z$, y un OA $1s$ sobre cada átomo de hidrógeno. El grupo puntual del CH_4 es $\mathcal{T}_d$. La teoría de grupos (*véase* Cotton o Schonland) da las especies de simetría posibles como A_1, A_2, E, T_1 y T_2. No nos preocuparemos de especificar el comportamiento de simetría que corresponde a cada especie de simetría, y usaremos las especies principales como etiquetas de los OM. Como es usual, estableceremos el sistema de coordenadas con el eje z coincidiendo con el eje C_n o S_n de más alto orden; para el metano se trata de un eje S_4. Las coordenadas de los átomos de hidrógeno son $(q,q,q), (q,-q,-q), (-q,q,-q)$ y $(-q, \ q,q)$, donde $2q$ es la arista del cubo en el

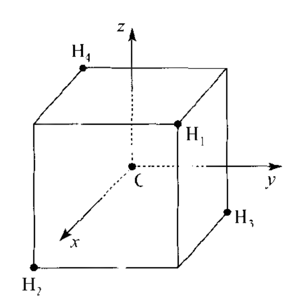


FIGURA 15.9 Ejes de coordenadas para el CH_4. El origen de coordenadas está en el centro del cubo.

que la molécula se inscribe (Figura 15.9). Nótese la equivalencia de los ejes x, y y z.

El átomo de carbono está en el centro de la molécula, y los OA $1s$ y $2s$ del carbono se convierten en sí mismos por cada operación de simetría. Estos OA se transforman de acuerdo con las especies totalmente simétricas A_1. Los OA $2p_x, 2p_y$ y $2p_z$ del carbono vienen dados por x, y o z veces la función radial. Su comportamiento de simetría es el mismo que el de las funciones x, y o z, respectivamente. A partir de las fórmulas para la rotación de coordenadas [Ecuación (15.52)], vemos que cualquier rotación propia transforma cada una de las funciones x, y y z en alguna combinación lineal de x, y y z. Cualquier rotación impropia es el producto de alguna rotación propia y una inversión (Problema 12.15); la inversión simple convierte cada coordenada en su negativa. Por tanto, los tres orbitales $2p$ del carbono se transforman en una combinación lineal de los otros en cada operación de simetría. Deben, por tanto, transformarse de acuerdo con una de las especies de simetría triplemente degeneradas. Otras investigaciones (que omitimos) muestran que las especies de simetría de los OA $2p$ son T_2.

Como en el H_2O, cada OA $1s$ del hidrógeno en el CH_4 no se transforma de acuerdo con cualquiera de las especies de simetría molecular, y es conveniente formar funciones de base adaptadas a simetría, tomando combinaciones lineales de los OA $1s$. Una función de simetría obvia es

$$\chi_1 = H_1 1s + H_2 1s + H_3 1s + H_4 1s \tag{15.42}$$

Ya que cada operador de simetría del metano permuta los orbitales $1s$ del hidrógeno entre ellos mismos, la Ecuación (15.42) se transforma en sí misma por cada operación de simetría, y pertenece a las especies totalmente simétricas A_1. Necesitamos tres funciones de simetría más. La construcción de éstas no es obvia sin el uso de la teoría de grupos, y simplemente escribiremos los resultados. Las tres restantes funciones de base adaptadas a la simetría (sin normalizar), se pueden tomar como

$$\chi_2 = H_1 1s + H_2 1s - H_3 1s - H_4 1s \tag{15.43}$$
$$\chi_3 = H_1 1s - H_2 1s + H_3 1s - H_4 1s \tag{15.44}$$
$$\chi_4 = H_1 1s - H_2 1s - H_3 1s + H_4 1s \tag{15.45}$$

Cada una de estas tres funciones se transforma en alguna combinación lineal de las tres funciones, en cada operación de simetría. Por ejemplo, una rotación $\hat{C}_3$ en torno al enlace CH_1 permuta los átomos de hidrógeno como sigue: $1 \to 1$, $2 \to 3$, $3 \to 4$ y $4 \to 2$. El correspondiente operador $\hat{O}_{C_3}$, transforma χ_2. χ_3 y χ_4 en χ_3, χ_4 y χ_2, respectivamente. Estas tres funciones de simetría, por tanto, transforman de acuerdo con una de las especies de simetría triplemente degeneradas. La función χ_2 tiene signos positivos para los OA del hidrógeno con una coordenada x positiva, y signos negativos para los OA del hidrógeno con una coordenada x negativa. Así, esperamos que χ_2 tenga el mismo comportamiento de simetría que la función x. De igual forma, χ_3 y χ_4 se comportan como y y z, respectivamente. (Como ejemplo, nótese que una rotación de 120° en sentido contrario a las agujas del reloj en torno al enlace CH_1 tiene el siguiente efecto sobre los tres vectores unitarios: $\mathbf{i} \to \mathbf{j}$, $\mathbf{j} \to \mathbf{k}$ y $\mathbf{k} \to \mathbf{i}$; éste es el mismo comportamiento mostrado por las funciones χ_2, χ_3 y χ_4 para esta rotación.) Estos tres orbitales de simetría se transforman de acuerdo con las mismas especies de simetría que $C2p_x$, $C2p_y$ y $C2p_z$, esto es, con las especies T_2.

Las funciones de base adaptadas por simetría son

Función de simetría	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	C1s	C2s	C2p_x	C2p_y	C2p_z
Especie de simetría	a_1	t_2	t_2	t_2	a_1	a_1	t_2	t_2	t_2

Los nueve OM más bajos constan, por tanto, de tres OM a_1 y seis t_2. Los seis OM t_2 pertenecen a niveles triplemente degenerados y, así, caen en dos diferentes capas, $1t_2$ y $2t_2$. Cada una de estas capas contiene tres OM de energía orbital igual y mantiene seis electrones. Los cálculos OM SCF

obtienen que las tres capas más bajas son $1a_1$, $2a_1$ y $1t_2$, con energías de -11.20, -0.93 y -0.54 hartrees, respectivamente. El estado fundamental del metano tiene, así, la configuración electrónica de capa cerrada $(1a_a)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$, y es un estado $^1A_1$.

Pitzer efectuó cálculos SCF del CH_4 para varias distancias CH, usando una base mínima de STO [R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*,**46**, 4871 (1967)]. Encontró que los exponentes orbitales optimizados eran 1.17 para el H1*s*, 5.68 para el C1*s*, 1.76 para el C2*s* y 1.76 para el C2p_z, que se pueden comparar con los valores 1.0, 5.7, 1.625 y 1.625 dados por las reglas de Slater (Problema 15.79). Pitzer obtuvo que el mínimo de energía se encuentra a la distancia de enlace de 1.089 Å, próxima al valor experimental de 1.085 Å. Los OM para la longitud de enlace de equilibrio experimental son

$$\begin{aligned}
1a_1 &= -0.005(\mathrm{H}_1 1s + \mathrm{H}_2 1s + \mathrm{H}_3 1s + \mathrm{H}_4 1s) + 1.001(\mathrm{C}1s) + 0.025(\mathrm{C}2s_\perp) \\
2a_1 &= 0.186(\mathrm{H}_1 1s + \mathrm{H}_2 1s + \mathrm{H}_3 1s + \mathrm{H}_4 1s) - 0.064(\mathrm{C}1s) + 0.584(\mathrm{C}2s_\perp) \\
1t_{2x} &= 0.318(\mathrm{H}_1 1s + \mathrm{H}_2 1s - \mathrm{H}_3 1s - \mathrm{H}_4 1s) + 0.554(\mathrm{C}2p_x) \\
1t_{2y} &= 0.318(\mathrm{H}_1 1s - \mathrm{H}_2 1s + \mathrm{H}_3 1s - \mathrm{H}_4 1s) + 0.554(\mathrm{C}2p_y) \\
1t_{2z} &= 0.318(\mathrm{H}_1 1s - \mathrm{H}_2 1s - \mathrm{H}_3 1s + \mathrm{H}_4 1s) + 0.554(\mathrm{C}2p_z)
\end{aligned} \tag{15.46}$$

El OM $1a_1$ es, esencialmente, el OA 1*s* del átomo de carbono. El OM $2a_1$ es una combinación enlazante del OA 2*s* del carbono y el orbital de simetría (15.42). Este OM tiene creación de carga entre el átomo de carbono y cada uno de los cuatro átomos de hidrógeno. El OM $1t_{2x}$ es un OM enlazante; la función (15.43) es positiva en la mitad positiva del eje x y negativa en la mitad negativa del eje x, y su solapamiento con C2p_x da construcción de carga en torno a las caras positiva y negativa del eje x. De igual forma, los OM enlazantes $1t_{2y}$ y $1t_{2z}$ tienen construcción de carga en las regiones en torno a los ejes y y z, respectivamente.

Consideremos ahora los cuatro OM enlazantes (equivalentes) localizados del metano. Debido a la simetría tetraédrica, cada uno de estos orbitales debe apuntar a lo largo del enlace CH, ya que de otra forma no serían equivalentes entre sí. Esto no es cierto para el agua, donde el requerimiento de equivalencia se satisface por cualesquiera dos OM enlazantes que formen el mismo ángulo con el eje C_2. Cada OM enlazante localizado es alguna combinación lineal de los cinco OM canónicos ocupados:

$$b(\mathrm{CH}_1) = a(1a_1) + b(2a_1) + d(1t_{2x}) + e(1t_{2y}) + f(1t_{2z}) \tag{15.47}$$

con similares expresiones para $b(\mathrm{CH}_2)$, $b(\mathrm{CH}_3)$, y $b(\mathrm{CH}_4)$. Ya que $1a_1$ es un orbital no enlazante de capa interna de baja energía, esperamos que $|a| \ll |b|$. Los OM $1a_1$ y $2a_1$ canónicos van dirigidos por igual a los cuatro hidrógenos. Los OM $1t_{2x}, 1t_{2y}$ y $1t_{2z}$ se dirigen a lo largo de los ejes x, y y z, respectivamente, de forma que ajustando d, e y f apropiadamente, podemos obtener $b(\mathrm{CH}_1)$ localizados fundamentalmente en la región del enlace CH_1. Para fijar d, e y f, usamos algunas propiedades de los cosenos directores.

Si la línea L pasa a través del origen y forma los ángulos α, β y γ con los ejes x, y y z, respectivamente, entonces las cantidades

$$l \equiv \cos\alpha, \qquad m \equiv \cos\beta, \qquad n \equiv \cos\gamma \tag{15.48}$$

son los *cosenos directores* de L. Si (x_L, y_L, z_L) es un punto de L, entonces, claramente

$$x_L = r\cos\alpha, \qquad y_L = r\cos\beta, \qquad z_L = r\cos\gamma \tag{15.49}$$

donde r es la distancia desde el origen. A partir de $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$, se sigue que

$$l^2 + m^2 + n^2 = 1 \tag{15.50}$$

Sean las líneas L_1 y L_2 que van desde el origen a (x_1, y_1, z_1) y (x_2, y_2, z_2), respectivamente. Si θ_{12} es el ángulo entre L_1 y L_2, entonces [Ecuación (5.20)]

$$\cos\theta_{12} = \frac{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2}{r_1r_2}$$

$$\cos\theta_{12} = l_1l_2 + m_1m_2 + n_1n_2 \tag{15.51}$$

Los cosenos directores son útiles en la discusión de los cambios de ejes de coordenadas. Sean los sistemas de coordenadas cartesianas $x'y'z'$ y xyz, con un origen común, y sean los ejes $x'y'z'$ los que se obtienen de los ejes xyz por rotación, reflexión, inversión o alguna combinación de estas operaciones. Sean los cosenos directores del eje x', con respecto al sistema xyz, l_1, m_1, n_1; sean l_2, m_2, n_2 y l_3, m_3, n_3 los cosenos directores de los ejes y' y z', respectivamente. Sea el vector **s** el que tiene de coordenadas (x, y, z) y (x', y', z') en los sistemas de coordenadas sin rotar y rotado. Tenemos $x' = \mathbf{s} \cdot \mathbf{i}'$, donde $\mathbf{i}'$ es un vector unitario según el eje x'. Ya que $\mathbf{i}'$ tiene longitud unidad, se sigue de (15.49) y (15.48) que las coordenadas de $\mathbf{i}'$ en el sistema xyz son l_1, m_1 y n_1. Por tanto,

$$\begin{aligned} x' &= l_1x + m_1y + n_1z \\ y' &= l_2x + m_2y + n_2z \\ z' &= l_3x + m_3y + n_3z \end{aligned} \tag{15.52}$$

donde las ecuaciones para y' y z' vienen de $y' = \mathbf{s} \cdot \mathbf{j}'$, y $z' = \mathbf{s} \cdot \mathbf{k}'$. [La Ecuación (15.40) es un caso especial de (15.52).] Ya que el ángulo entre cualquier par de ejes x', y' y z' es de 90°, de (15.51) se sigue que

$$\begin{aligned} l_1l_2 + m_1m_2 + n_1n_2 &= 0 \\ l_1l_3 + m_1m_3 + n_1n_3 &= 0 \\ l_2l_3 + m_2m_3 + n_2n_3 &= 0 \end{aligned} \tag{15.53}$$

Volvamos a la determinación de d, e y f. Los OM t_{2x}, t_{2y} y t_{2z} se dirigen según los ejes x, y y z, respectivamente, y las contribuciones de los OA del carbono $2p_x, 2p_y$ y $2p_z$ a esos OM son

$$xe^{\ \zeta r}, \qquad ye^{-\zeta r}, \qquad ze^{\ \zeta r} \tag{15.54}$$

La contribución de los OA del hidrógeno a los OM t_2 tiene una forma más complicada (los hidrógenos no están en el origen de coordenadas), pero no necesitamos considerar explícitamente la parte del hidrógeno de los OM. Esto es debido a que los orbitales de simetría del hidrógeno (15.43) a (15.45) tienen todos las mismas propiedades direccionales que los correspondientes OA $2p$ del carbono (15.54), con los que se combina cada uno de ellos en los OM $1t_2$ [Ecuación (15.46)]. La combinación lineal (15.47) tiene como contribución del $2p$ del carbono

$$(dx + ey + fz)e^{\ \zeta r} \tag{15.55}$$

Sean l_1, m_1 y n_1 los cosenos directores de la línea CH_1. Afirmamos que si d, e y f se eligen proporcionales a estos cosenos directores, entonces $b(CH_1)$ se dirigirá hacia H_1. Para verificar esto, hacemos $d : e : f \equiv l_1 : m_1 : n_1$, en (15.55), para obtener

$$c(l_1x + m_1y + n_1z)e^{\ \zeta r} = cx'e^{-\zeta r} \tag{15.56}$$

donde c es una constante y el eje x' va de C a H_1.

De forma similar, tomando d, e y f proporcionales a los cosenos directores de las otras líneas CH, formamos orbitales localizados según esos enlaces. A partir de (15.49), los cosenos directores de las líneas CH son

$$\begin{array}{ll} \mathrm{CH}_1 : 3^{-1/2}, 3^{-1/2}, 3^{-1/2} & \mathrm{CH}_2 : 3^{-1/2}, -3^{-1/2}, -3^{-1/2} \\ \mathrm{CH}_3 : -3^{-1/2}, 3^{-1/2}, -3^{-1/2} & \mathrm{CH}_4 : -3^{-1/2}, -3^{-1/2}, 3^{-1/2} \end{array} \tag{15.57}$$

Para satisfacer el requerimiento de equivalencia, los valores de a y b en (15.47) deben ser los mismos para cada OM localizado enlazante. Los OM localizados equivalentes para el metano tienen las formas

$$\begin{aligned} b(\mathrm{CH}_1) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_2) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(1t_{2x} - 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_3) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(-1t_{2x} + 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_4) &= a(1a_1) + b(2a_1) + 3^{-1/2}c(-1t_{2x} - 1t_{2y} + 1t_{2z}) \end{aligned} \tag{15.58}$$

La ortonormalidad de los OM localizados enlazantes (15.58) requiere que

$$a^2 + b^2 + c^2 = 1 \quad \text{y} \quad a^2 + b^2 - \tfrac{1}{3}c^2 = 0 \tag{15.59}$$

Por tanto,

$$c = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}, \qquad (a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}} = \tfrac{1}{2} \tag{15.60}$$

Los requerimientos de equivalencia, dirección y ortonormalidad han fijado todos los parámetros menos uno (la relación a/b) en los OM enlazantes localizados del metano.

El OM $1t_{2x}$ apunta por igual en las direcciones $+x$ y $-x$. De igual forma, los OM $1t_{2y}$ y $1t_{2z}$ apuntan por igual en ambas caras del átomo de carbono. Esto no es cierto en los OM localizados enlazantes: el OM $2a_1$ es positivo en la mayor parte de la región entre los átomos de carbono e hidrógeno. [Es negativo en la región que está muy cercana al átomo de carbono, debido al término $-0.06(\mathrm{C}1s)$ y a la porción negativa del OA ortogonalizado $\mathrm{C}2s$; *véase* Ecuación (15.21).] La combinación lineal $1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z}$ apunta por igual en las direcciones $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$ y $(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$. Si b en (15.58) se toma positiva (como hemos tomado c), entonces el OM $2a_1$ suma a la mitad positiva de esta combinación lineal de los OM $1t_2$, y cancela mucha parte de la mitad negativa de esta combinación lineal. Con b y c con el mismo signo, el OM $b(\mathrm{CH}_1)$ apunta mayormente en la dirección $(1, 1, 1)/\sqrt{3}$, solamente con una pequeña "cola" en la dirección $(-1, -1, -1)/\sqrt{3}$.

El cálculo SCF de Pitzer da los siguientes OM enlazantes de energía localizada y de capa interna del metano:

$$\begin{aligned} b(\mathrm{CH}_1) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \tfrac{1}{2}(1t_{2x} + 1t_{2y} + 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_2) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \tfrac{1}{2}(1t_{2x} - 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_3) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \tfrac{1}{2}(-1t_{2x} + 1t_{2y} - 1t_{2z}) \\ b(\mathrm{CH}_4) &= 0.055(1a_1) + 0.497(2a_1) + \tfrac{1}{2}(-1t_{2x} - 1t_{2y} + 1t_{2z}) \\ i(\mathrm{C}) &= 0.994(1a_1) - 0.111(2a_1) \end{aligned} \tag{15.61}$$

A partir de (15.46) y (15.61), tenemos

$$\begin{aligned} i(\mathrm{C}) &= 1.002(\mathrm{C}1s) - 0.040(\mathrm{C}2s_\perp) - 0.025(\mathrm{H}_1 1s + \mathrm{H}_2 1s + \mathrm{H}_3 1s + \mathrm{H}_4 1s) \\ b(\mathrm{CH}_1) &= 0.024(\mathrm{C}1s) + 0.292(\mathrm{C}2p_\perp) + 0.569(\mathrm{H}_1 1s) - 0.066(\mathrm{H}_2 1s + \mathrm{H}_3 1s + \mathrm{H}_4 1s) \\ &\quad + 0.277(\mathrm{C}2p_x + \mathrm{C}2p_y + \mathrm{C}2p_z) \end{aligned} \tag{15.62}$$

A partir de (15.54) y (15.56), la combinación lineal $dp_x + ep_y + fp_z$ es igual a un orbital p rotado, apuntando según el eje x' y conteniendo el factor $dx + ey + fz = c(l_1 x + m_1 y + n_1 z) = cx'$, donde l_1, m_1, n_1 son los cosenos directores del eje x' relativo a las coordenadas x, y, z. La substitución de $l_1 = d/c, m_1 = e/c, n_1 = f/c$ en $l_1^2 + m_1^2 + n_1^2 = 1$ [Ecuación (15.50)] da $c = (d^2 + e^2 + f^2)^{1/2}$. Por tanto, un OM localizado que contiene los términos $a\mathrm{C}2s_\perp + d\mathrm{C}2p_x + e\mathrm{C}2p_y + f\mathrm{C}2p_z$, puede considerarse como uno que contiene los términos $a\mathrm{C}2s_\perp + (d^2 + e^2 + f^2)^{1/2}\mathrm{C}2p'_x$, y decimos que la hibridación de este OA del carbono en este OM es

$$sp^{(d^2+e^2+f^2)/a^2} \tag{15.63}$$

Por ejemplo, para el OM enlazante localizado (15.62) del CH_4, $a^2 = 0.0853$, $d^2 + e^2 + f^2 - 0.230$, y este OM es un híbrido $sp^{2.7}$, que está muy próximo a la hibridación tradicional sp^3 de la teoría EV (Sección 15.24).

Etano. La propiedad más fascinante del C_2H_6 es la barrera de rotación interna en torno al enlace simple carbono-carbono. La conformación alternada de una molécula de C_2H_6 es más estable que la conformación eclipsada en 0.125 eV = 0.00461 hartrees, que es equivalente a 2.89 kcal/mol. En 1936, J.D. Kemp y Kenneth Pitzer descubrieron este hecho examinando los datos termodinámicos del etano. La energía de correlación para una especie N-electrónica es, groseramente, de $-(0.04)$ hartree$)(N-1)$ [S. Kristyán, *Chem. Phys. Lett.*, **247**, 101 (1995)], de forma que la energía Hartree-Fock del C_2H_6 diferirá en torno a 0.7 hartrees $\approx$ 20 eV de la energía molecular verdadera. Este error en la energía SCF es mucho mayor que la altura de la barrera. A primera vista, parece descartado esperar que un cálculo OM SCF dé un resultado significativo para la barrera del etano.

Los OA de la base mínima para el etano son los orbitales $1s$ del hidrógeno y los orbitales $1s, 2s$ y $2p$ del carbono, un total de 6(1)+2(5) = 16 OA de base. Para calcular la barrera del etano, debemos calcular la energía de las conformaciones alternada y eclipsada, lo cual requiere dos cálculos SCF separados. Primeramente formamos las combinaciones lineales apropiadas de los OA del hidrógeno y de los OA del carbono para tener las funciones de base adaptadas a simetría. Las ecuaciones de Roothaan se resuelven entonces iterativamente para obtener los coeficientes de las funciones de base y las energías orbitales, y se obtiene la energía molecular total.

El cálculo pionero del etano es el de Russell Pitzer (hijo de Kenneth Pitzer) y W.N. Lipscomb, que hicieron el cálculo OM SCF usando una base mínima STO con exponentes orbitales elegidos de acuerdo con las reglas de Slater [R.M. Pitzer y W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*,**39**, 1995 (1963)]. Usaron la geometría de equilibrio observada experimentalmente para el C_2H_6 alternado, y supusieron que la geometría de la forma eclipsada es la que se obtiene por rotación rígida de un grupo metilo con respecto al otro. Sus energías calculadas de -78.98593 y -78.99115 hartrees para las formas eclipsada y alternada, respectivamente, suponen una barrera de 3.3 kcal/mol, en razonable acuerdo con el experimento. Clementi y Popkie hicieron un cálculo cuasi Hartree-Fock con una base de 102 CGTF [E. Clementi y H. Popkie, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4870 (1972)]. Variaron los ángulos de enlace y las longitudes de enlace CC para cada conformación, con el objetivo de minimizar la energía y encontrar un aumento de 0.02 Å en la longitud CC y una disminución de 0.3° en el ángulo HCH al pasar de la conformación alternada a la eclipsada. Su barrera calculada es de 3.2 kcal/mol.

¿Por qué los cálculos OM SCF dan buenos valores para la barrera rotacional del etano? La respuesta está relacionada con la energía de correlación. Los electrones apareados en los mismos orbitales localizados se mueven a través de la misma región del espacio. Por tanto, la correlación intraorbital para un par de este tipo será substancialmente mayor que la energía de correlación intraorbital para dos electrones en diferentes OM localizados. En línea con esto, en otro tiempo se creyó que la magnitud de la energía de correlación molecular interorbital total era mucho menor

que la energía de correlación intraorbital. Sin embargo, hay mucha más corrrelación de pares interorbitales que intraorbitales, y ahora se reconoce que la correlación interorbital no es despreciable, y que, en algunos casos, puede ser de magnitud comparable a la correlación intraorbital total. [*Véase* E. Steiner, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1114 (1971).] Por tanto, debemos considerar en el etano ambos tipos de correlación.

La rotación de un grupo metilo en el etano no cambia ninguno de sus enlaces; por tanto, la correlación intraorbital será esencialmente la misma en las formas alternada y eclipsada. Además, esperamos que la mayor parte de las correlaciones interorbitales permanezcan esencialmente inalteradas en las dos formas. En particular, las correlaciones entre los enlaces C−H con cada grupo metilo seguirán siendo virtualmente las mismas, igual que las correlaciones entre los pares enlazantes de los C−C y C−H. Solamente las correlaciones entre los pares C−H de diferentes grupos metilo cambian, lo que hace más pequeñas las contribuciones a la correlación interorbital. De esta forma, esperamos que la energía de correlación total sólo cambie ligeramente de la alternada a la elipsada. Así, el error en la energía en un cálculo SCF es casi el mismo para las dos formas, y la diferencia de la energía Hartree-Fock dará una buena estimación de la barrera. Recordemos que los cálculos Hartree-Fock dan pobres valores para las energías de disociación. Esto es debido al número de pares de electrones que cambian al formarse un enlace químico a partir de los átomos, cambiando por tanto substancialmente la energía de corrrelación.

Algunos resultados OM SCF para otras barreras, calculadas usando la base 6-31G* y optimización de geometría de todas las estructuras, son (valores en kcal/mol): CH_3OH, 1.4 calculado frente a 1.1 experimental; CH_3CHO, 1.0 calculado frente a 1.2 experimental; CH_3NH_2. 2.4 calculado frente a 2.0 experimental; CH_3SiH_3, 1.4 calculado frente a 1.7 experimental (*Hehre et al.*, Sección 6.4.1).

Para el etano se puede obtener una barrera razonablemente precisa con un cálculo OM SCF que use base mínima y omita la optimización de la geometría. Esto no es cierto de forma general; por tanto, hay que usar bases 6-31G* o mayores y optimización de geometría para obtener resultados fiables de barreras OM SCF.

Se han dado varias explicaciones sobre el origen físico de la barrera rotacional del etano. Un análisis atribuye la barrera a la repulsión del principio de exclusión de Pauli (Sección 10.3) entre los pares de electrones enlazantes C−H localizados eclipsados en el etano eclipsado [R.M. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 207 (1983)], pero varios investigadores han rechazado esta explicación y han ofrecido otras [R.F.W. Bader et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**112**, 6530 (1990); A.E. Reed y F. Weinhold, *Isr. J. Chem.*,**31**, 277 (1991); P.v.R. Schleyer et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**114**, 6791 (1992); E.T. Knight y L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*,**117**, 4401 (1995)].

Etileno. Para el C_2H_4, el grupo puntual de la geometría de equilibrio del estado fundamental es $\mathcal{D}_{2h}$. Los ejes de coordenadas estándar elegidos se muestran en la Figura 15.10.

Hay ocho operaciones de simetría para $\mathcal{D}_{2h}$. Cada operación de simetría conmuta con cada una de las otras operaciones de simetría, de forma que la función de onda electrónica será función propia de todos los operadores de simetría, y tendremos solamente especies de simetría no degeneradas (A y B). Ya que las tres rotaciones, las tres reflexiones y la operación de inversión, tienen sus cuadrados igual a la operación identidad, estas operaciones de simetría deben tener los valores propios ± 1. Las ocho operaciones de simetría se pueden expresar como producto de una, dos o tres reflexiones (cada reflexión, simplemente, convierte una coordenada en su negativa):

$$\hat{E} = [\hat{\sigma}(xy)]^2, \qquad \hat{\imath} = \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(xz)\hat{\sigma}(yz)$$

$$\hat{C}_2(x) - \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(xz), \quad \hat{C}_2(y) = \hat{\sigma}(xy)\hat{\sigma}(yz), \quad \hat{C}_2(z) = \hat{\sigma}(xz)\hat{\sigma}(yz)$$

Ya que los valores propios de simetría multiplican de la misma forma que lo hacen las operaciones de simetría, la especificación de los valores propios de las tres reflexiones es suficiente para fijar

TABLA 15.3 Valores propios de las especies de simetría $\mathcal{D}_{2h}$

	$\hat{\sigma}(xy)$	$\hat{\sigma}(xz)$	$\hat{\sigma}(yz)$
A_g	+1	+1	+1
A_u	−1	−1	−1
B_{1g}	+1	−1	−1
B_{1u}	−1	+1	+1
B_{2g}	−1	+1	−1
B_{2u}	+1	−1	+1
B_{3g}	−1	−1	+1
B_{3u}	+1	+1	−1

los ocho valores propios de simetría. Hay, así, $2^3 = 8$ especies de simetría posibles. La notación estándar para éstas se da en la Tabla 15.3. Los subíndices g o u corresponden a los valores propios $+1$ o -1 para $\hat{\imath}$. Para $\mathcal{D}_{2h}$ se usa la designación A solamente para las especies de simetría con valor propio $+1$, para las tres rotaciones $\hat{C}_2$.

Hay 14 OA en la base mínima. Es fácil obtener los orbitales de simetría por prueba y error. El lector podrá verificar las especies de simetría de las funciones de simetría (sin normalizar) citadas en la Tabla 15.4.

Los 14 OM más bajos son cuatro a_g, cuatro b_{1u}, dos b_{2u}, dos b_{3g}, un b_{3u} y un b_{2g}. Ocho de estos OM están ocupados en el estado fundamental. Los cálculos SCF dan como configuración electrónica del estado fundamental ^1A_g [U. Kaldor e I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **48**, 191 (1968)]

$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2$$

Cada OM canónico de una molécula plana se clasifica como σ o π, de acuerdo con que su valor propio para la reflexión en el plano molecular sea $+1$ o -1, respectivamente. (Este uso es, a menudo, incoherente con la clasificación $\sigma, \pi, \delta, \ldots$ de los OM de las moléculas lineales. Para moléculas lineales, los símbolos σ y π significan una componente axial del momento angular orbital electrónico de 0 y $\pm\hbar$, respectivamente; para moléculas no lineales, no podemos especificar la componente de $\mathbf{L}$ según una línea internuclear. Para moléculas lineales, los OM σ son no degenerados, y los OM π son doblemente degenerados; para moléculas no lineales, la clasificación

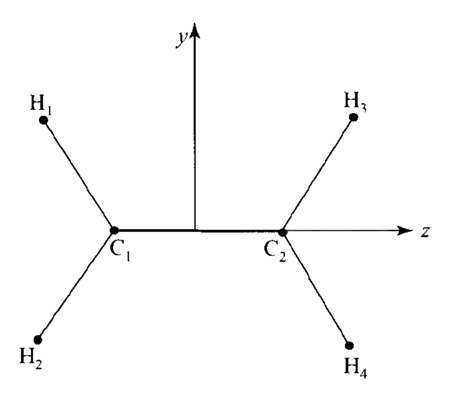


FIGURA 15.10 Ejes de coordenadas para el C_2H_4. El eje x es perpendicular al plano molecular.

TABLA 15.4 Funciones de base adaptadas a la simetría para C_2H_4

Funciones de simetría	Especies de simetría
$H_1 1s + H_2 1s + H_3 1s + H_4 1s$	a_g
$C_1 1s + C_2 1s$	a_g
$C_1 2s + C_2 2s$	a_g
$C_1 2p_z - C_2 2p_z$	a_g
$H_1 1s + H_2 1s - H_3 1s - H_4 1s$	b_{1u}
$C_1 1s - C_2 1s$	b_{1u}
$C_1 2s - C_2 2s$	b_{1u}
$C_1 2p_z + C_2 2p_z$	b_{1u}
$H_1 1s - H_2 1s + H_3 1s - H_4 1s$	b_{2u}
$C_1 2p_y + C_2 2p_y$	b_{2u}
$H_1 1s - H_2 1s - H_3 1s + H_4 1s$	b_{3g}
$C_1 2p_y - C_2 2p_y$	b_{3g}
$C_1 2p_x + C_2 2p_x$	b_{3u}
$C_1 2p_x - C_2 2p_x$	b_{2g}

$\sigma - \pi$ no está relacionada con la degeneración.) Para el estado fundamental del agua, todos los OM ocupados son OM σ, excepto el OM del par solitario $1b_1$, que es un OM π.

Para el etileno, el único OM π ocupado en el estado electrónico fundamental es el OM $1b_{3u}$, el OM ocupado más alto. Ya que solamente hay un orbital de simetría b_{3u} en la Tabla 15.4, el OM de base mínima $1b_{3u}$ debe ser idéntico (salvo la constante de normalización) a este orbital de simetría. Se obtiene (usando STO) $1b_{3u} = 0.63(C_1 2p_x + C_2 2p_x)$. Este OM enlazante, formado por el solapamiento de los OA $2p_x$ del carbono, se asemeja al OM π_u de la Figura 13.15. El OM π $1b_{3u}$ da cuenta de la planaridad del etileno en su estado fundamental. Como un grupo CH_2 está rotado con respecto al otro, el solapamiento entre los dos OA $2p_x$ del carbono disminuye rápidamente, y la energía del OM $1b_{3u}$ aumenta; por tanto, la molécula resiste fuertemente la torsión en torno al enlace carbono-carbono.

El OM desocupado más bajo del etileno es el OM π antienlazante $1b_{2g} = 0.82(C_1 2p_x - C_2 2p_x)$. Se parece al OM π_g de la Figura 13.15. La configuración excitada del etileno $(1a_g)^2 \ldots (1b_{3g})^2(1b_{3u})$ $(1b_{2g})$ da lugar a dos términos (un singlete y un triplete), y es probable que esos estados electrónicos sean no planares, con un grupo CH_2 rotado 90° con respecto al otro [K. B. Wiberg et al., *J. Phys.*

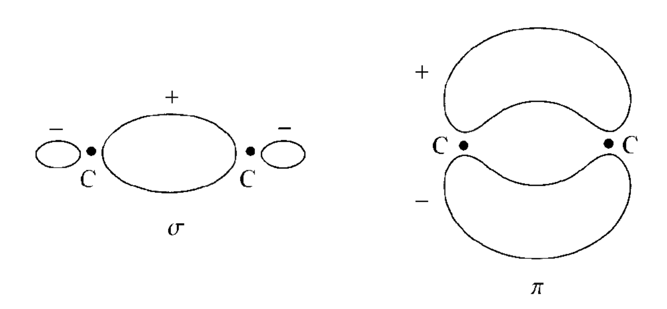


FIGURA 15.11 Descripción σ, π del doble enlace del etileno. Las secciones transversales se toman en un plano perpendicular al plano molecular, que es un plano nodal para el OM π.

Chem., **96**, 10756 (1992)].

Los OM σ canónicos del etileno contienen cada uno de ellos contribuciones de los OA de los seis átomos, y están deslocalizados sobre la molécula entera. Tomando apropiadas combinaciones lineales de los OM σ canónicos, podemos formar OM σ localizados. Esperamos que estos OM consten de los siguientes OM enlazantes y de capa interna:

$$\begin{gathered} i(\mathrm{C}_1), \quad i(\mathrm{C}_2) \\ b(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2), \quad b(\mathrm{C}_1\mathrm{H}_1), \quad b(\mathrm{C}_1\mathrm{H}_2), \quad b(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_3), \quad b(\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4) \end{gathered} \tag{15.64}$$

Los OM $b(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2)$ y $1b_{3u}$ dan la familiar descripción del doble enlace carbono-carbono como un enlace σ y uno π (Figura 15.11). Sin embargo, todavía no tenemos OM equivalentes del etileno, ya que el OM π $1b_{3u}$ no es equivalente a ninguno de los OM σ en (15.64), ni es equivalente a sí mismo; bajo una rotación $\hat{C}_2(z)$ se convierte en su negativo. Sumando y restando los OM $b(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2)$ y $1b_{3u}$, podemos formar dos OM enlazantes carbono-carbono localizados equivalentes:

$$b_1(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2) = 2^{-1/2}[b(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2) + 1b_{3u}] \tag{15.65}$$

$$b_2(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2) = 2^{-1/2}[b(\mathrm{C}_1\mathrm{C}_2) \quad 1b_{3u}] \tag{15.66}$$

Los OM (15.65) y (15.66) llevan a la descripción del enlace carbono-carbono como compuesto por dos enlaces "banana"(Figura 15.12).

Ha habido una considerable controversia sobre cómo está mejor descrito el doble enlace del etileno, si como dos enlaces banana doblados equivalentes, o como un enlace σ y uno π. Kaldor calculó los OM de energía localizada del etileno a partir de los OM SCF de base mínima [U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1981 (1967)]. Ya que, a priori, no hay necesidad de que los OM de energía localizada sean orbitales equivalentes, este cálculo proporciona la evidencia de cuál es la "mejor" descripción de un doble enlace carbono-carbono. Kaldor encontró que los orbitales de enlace carbono-carbono de energía localizada en el etileno eran los dos enlaces banana equivalentes. Para el acetileno obtuvo que los orbitales de enlace carbono-carbono de energía localizada eran tres enlaces banana equivalentes, y no un enlace σ y dos π. Desde luego, pese a que las densidades electrónicas en los OM individuales difieren para las descripciones de los enlaces banana, en relación con las descripciones $\sigma - \pi$, la densidad de probabilidad total para los cuatro o seis electrones que hay en los enlaces doble o triple son las mismas en cualquier descripción.

Kaldor obtuvo que el OM de enlace $\mathrm{C}_1\mathrm{H}_1$ de energía localizada en el etileno era

$$0.3637(\mathrm{C}_1 2s_{\mathrm{L}}) + 0.4143(\mathrm{C}_1 2p_y) - 0.2574(\mathrm{C}_1 2p_z) + 0.4939(\mathrm{H}_1 1s) + \cdots$$

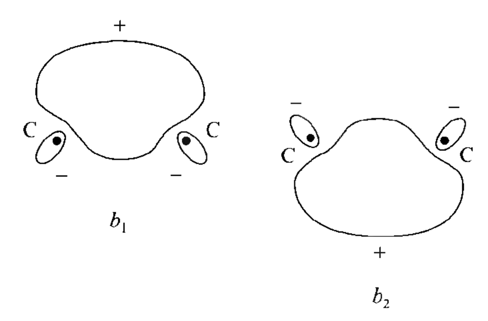


FIGURA 15.12 Descripción del enlace banana del doble enlace del etileno. Las secciones transversales son las mismas que en la Figura 15.11

donde los puntos indican pequeñas contribuciones de los otros OA. De (15.53), la hibridación del carbono en este OM localizado es $sp^{1.8}$, que está muy próxima a la sp^2 de la teoría EV. El ángulo proporcionado por el OA híbrido del carbono en $b(CH_1)$ con el eje C−C es $\pi - \arctan(1.61) = 122°$, esencialmente el mismo que el ángulo de enlace experimental. Por tanto, los orbitales de enlace C−H localizados no están flexionados en el etileno plano.

Apuntamos al comienzo de esta sección que cada OM *canónico* de una molécula plana se clasifica como π o σ de acuerdo con que, para el OM, el plano molecular sea o no plano nodal. Un OM enlazante ***localizado*** de una molécula (planar o no planar) se clasifica como σ ó π ó δ, según si tiene 0, 1 ó 2 planos nodales que contengan la línea que une los núcleos de los dos átomos enlazados. Los OM localizados enlazantes en el agua (Figura 15.7) son OM σ; los OM localizados del doble enlace del etileno de la Figura 15.11 constan de un OM σ y uno π; el OM $b(CH_1)$ (15.62) del CH_4 es un OM σ. En ciertos compuestos de metales de transición (por ejemplo, $Re_2Cl_8^{2-}$), el solapamiento de los OA d produce un OM enlazante localizado δ, y estos compuestos tienen un enlace cuádruple que consta de un OM σ, dos π y uno δ; *véase* F.A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 27 (1975).

15.11 GEOMETRÍA MOLECULAR

Geometría de equilibrio. La geometría de equilibrio de una molécula corresponde a la disposición nuclear que minimiza U, la energía electrónica molecular incluyendo la repulsión internuclear [Ecuaciones (13.4) y (13.8)].

Los cambios en U como los derivados de una longitud o ángulo de enlace, que varían dentro de intervalos moderados, son substancialmente menores que la energía de correlación molecular. Por ejemplo, para el H_2O, un cálculo CI con base grande [P. Hennig et al.,*Theor. Chim. Acta*, **47**, 233 (1978)] encontró que una variación de $\pm 15°$ del ángulo de equilibrio de 105° cambiaba U en un 0.008% mientras que variaciones de −0.16 Å o +0.21 Å de la longitud de enlace de equilibrio del OH cambiaban U en un 0.07%. En contraste, la energía de correlación del H_2O es un 0.5% de U (Tabla 15.2). También, los cambios en los ángulos diédricos producen cambios que son mucho menores que la energía de correlación (recuérdese lo visto sobre el etano en la Sección 15.10).

A pesar de la pequeñez de los cambios de la energía molecular con las posiciones nucleares, en comparación con el error de la energía (energía de correlación) inherente al método SCF, las funciones de onda SCF ab initio suelen dar buenas predicciones (0 a 3 % de error) de las distancias y ángulos de enlace de equilibrio en las moléculas que no incluyen metales de transición. A continuación, se dan algunos ángulos y distancias de enlace HF/3-21G (*Hehre*, et al., Sección 6.2), donde, entre paréntesis, se dan los valores experimentales. NH_3: 112° (107°) y 1.00 Å (1.01 Å); H_2O: $108°(104\frac{1}{2}°)$ y 0.97 Å(0.96 Å); C_2H_6: 108°)(108°) para HCH, 1.08 Å(1.10Å) para C−H, y 1.54 Å(1.53Å) para C−C; C_2H_4: 116°(118°) para HCH y 1.32 Å(1.34 Å) para C=C; H_2CO: $115°(116\frac{1}{2}°)$ para HCH y 1.21 Å(1.20Å) para C=O. (*Véase* también la Sección 17.1.)

Evidentemente, la energía de correlación permanece aproximadamente constante, tanto para variaciones de ángulos como para longitudes de enlace, en la región de la geometría de equilibrio.

La superficie de energía potencial (PES). La geometría de una molécula no lineal con N núcleos se define mediante $3N - 6$ coordenadas nucleares independientes $q_1, q_2, \ldots, q_{3N-6}$, y su energía electrónica U es una función de esas coordenadas. El número 6 se resta del número total de coordenadas nucleares, debido a que 3 grados de libertad translacionales y 3 rotacionales dejan U inalterada. (Una molécula diatómica tiene solamente dos grados de libertad rotacional: los ángulos θ y ϕ, en la Figura 6.3, y aquí, U es función de una variable solamente: la distancia internuclear R.) La función U da lo que se llama ***superficie de energía potencial*** (PES) de la molécula, así llamada debido a que U es la energía potencial en la ecuación de Schrödinger (13.10) y (13.11) para

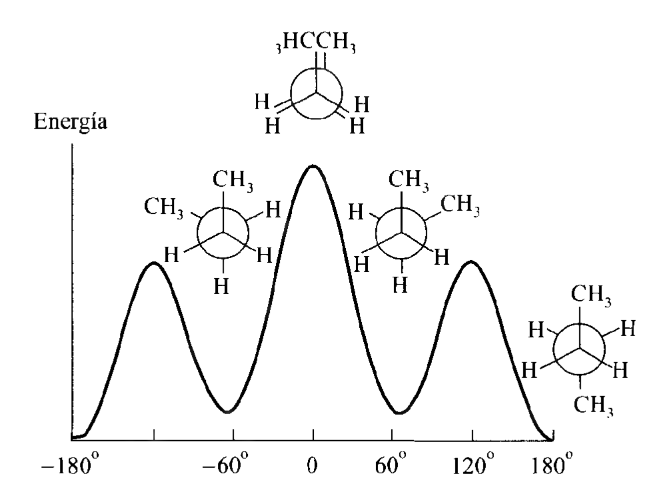


FIGURA 15.13 Energía electrónica (incluyendo la repulsión nuclear) para $CH_3CH_2CH_2CH_3$ en función del ángulo diedro CCCC.

el movimiento nuclear. Si U depende de dos variables, entonces una representación de $U(q_1, q_2)$ en tres dimensiones da una superficie en el espacio tridimensional ordinario. Debido al gran número de variables, U es una "superficie" en un "espacio" abstracto de $3N-5$ dimensiones. Para obtener U, debemos resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para muchas configuraciones nucleares, lo cual es una tarea formidable para una molécula grande. El cálculo de U para un agrupamiento particular de los núcleos, se llama ***cálculo de punto simple***, ya que da un punto de la PES molecular.

Un factor de complicación es que una molécula grande puede tener muchos mínimos en su PES. La Figura 15.13 bosqueja la variación de la energía electrónica U para el butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, como una función del ángulo diedro CCCC. En cada punto de esta curva, todas las coordenadas geométricas, excepto el ángulo diedro CCCC, se han variado para obtener la energía mínima para el ángulo diedro CCCC fijo. El ángulo diedro 0° da la conformación ***syn*** (o cis) con los grupos metilo eclipsándose entre sí. Éste es un máximo de la energía con respecto a la variación del ángulo diedro. Sin embargo, debido a que la geometría ha sido optimizada para todas las variables excepto el ángulo diedro, el punto 0° corresponde a un mínimo de la energía para las $3N-7$ variables restantes. El punto 0° es un ***punto de silla de primer orden***, lo que significa que es un máximo de energía para una variable y un mínimo de energía para las variables restantes. (El punto donde se sienta el jinete en la silla de montar es un punto de altura máxima de la curva que va de una cara a otra de la silla, y es un punto de mínimo de la curva que va de atrás al frente de la silla.) El mínimo de energía de en torno a 60° corresponde a la conformación ***+gauche***, y el mínimo de 180° es la conformación ***anti*** (o *trans*). El mínimo en 180° es el punto de energía más bajo de la PES del butano, y se llama ***mínimo global***. El mínimo en 60° es ***mínimo local***, lo que significa que es más bajo en energía que todos los puntos de la PES de su vecindad inmediata. El mínimo cerca de 60° es la conformación −gauche, que es una imagen especular no superponible de la conformación +gauche.

La ***conformación*** de una molécula se especifica dando los valores de todos los ángulos diedros en torno a los enlaces simples. Una conformación que corresponde a un mínimo de energía (local o global) se llama ***confórmero***.

Las moléculas grandes con muchos enlaces simples pueden tener un número astronómico de mínimos locales, lo que produce el ***problema de múltiples mínimos***. Por ejemplo, consideremos

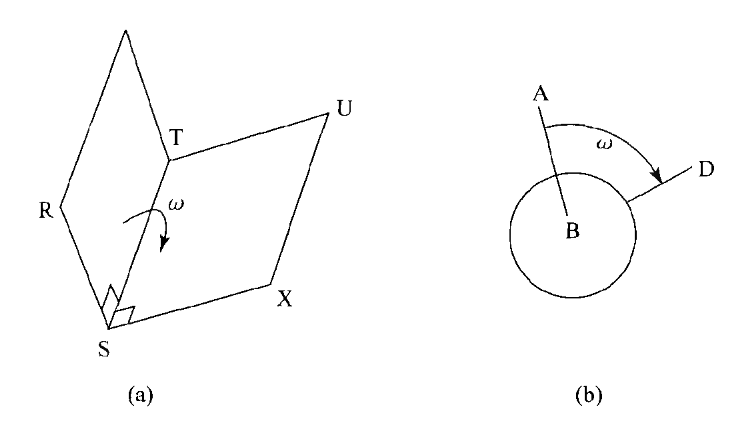


FIGURA 15.14 (a) El ángulo diedro ω entre los semiplanos RST y STU. (b) El ángulo diedro D(ABCD). El átomo B está detrás de B.

el polipéptido de n–restos (–NH–CHR–C(O)–)$_n$. Incluso si se supone que cada ángulo diedro OC–NH es de 180° (su valor más común) y se ignoran las conformaciones de las cadenas de la cara del aminoácido , el polipéptido tiene $2n$ ángulos diedros ajustables [los ángulos de torsión en torno a los enlaces NH–CHR y CHR–C(O)], cada uno de los cuales tiene probablemente 3 mínimos (60°, −60° y 180°). Esto da 3^{2n} posibles conformaciones que son mínimos de energía locales. Para $n - 40$ se examinan $3^{80} \approx 10^{38}$ conformaciones. Los métodos de búsqueda de las conformaciones de baja energía de moléculas de tamaño medio y grande se discuten en la Sección 15.12.

El ***ángulo diedro*** $\omega = D$(RSTU) en la Figura 15.14a, se define como el ángulo ω entre el semiplano RST y el semiplano STU. Más precisamente, el ángulo diedro es el RSX, donde las líneas RS y SX son ambas perpendiculares a la línea ST. Tratando con un ángulo diedro molecular D(ABCD) que implica a los cuatro átomos A,B,C,D, los enlaces AB y CD probablemente no son perpendiculares al enlace BC, de forma que se debe proyectar AB y CD en un plano perpendicular a la línea BC. Esto se hace dibujando una proyección de Newman con una línea BC perpendicular al plano del papel (Fígura 15.14b). Se escoge el intervalo de los ángulos diedros para que sea bien $0° \leq \omega < 360°$ ó $-180° < \omega \leq 180°$. Por definición, una rotación a favor de las agujas del reloj, del enlace AB proyectado de frente, para unirse al átomo D, corresponde a un ángulo diedro positivo.

Algunas referencias sobre optimización de geometría son H.B. Schlegel, *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 249 (1987); H.B. Schlegel in *Yarkony*, Parte I, Capítulo 8; *Leach*, Capítulo 4.

Optimización de geometría. Existen muchos procedimientos matemáticos sistemáticos (algoritmos) para encontrar un mínimo local de una función de varias variables. Estos procedimientos encontrarán un mínimo local en U en las proximidades de la geometría inicialmente supuesta. El proceso de obtención de tal mínimo se denomina ***optimización de la geometría*** o ***minimización de la energía***. Para una molécula con varias conformaciones, se debe repetir el procedimiento de búsqueda del mínimo local para cada una de las posibles conformaciones, de forma que se localice el mínimo global. Para moléculas grandes, puede haber demasiadas conformaciones como para que todas ellas sean examinadas. Además, la geometría de equilibrio del mínimo global podría corresponder a una estructura no convencionalmente alta que el investigador podría no considerar. Por ejemplo, cálculos de alto nivel que usan bases grandes e incluyen correlación electrónica muestran que, para el catión vinilo, la estructura clásica (Figura 15.15a) se sitúa en torno a 4 kcal/mol en energía por encima de la verdadera estructura de equilibrio (Figura 15.15b), que tiene un enlace de tres centros [C.Liang, T.P. Hamilton y H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **92**,

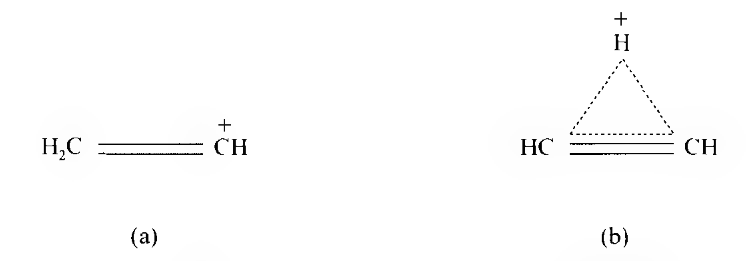


FIGURA 15.15 (a) Estructura clásica del catión vinilo. (b) Verdadera estructura de equilibrio del catión vinilo

3653 (1990)]; el espectro infrarrojo del catión vinilo también muestra que la estructura de tres centros es más estable [M.W. Crofton et al., *J. Chem. Phys.*, **91**, 114 (1989)].

Algunos procedimientos para encontrar el mínimo local de U requieren solamente repetir el cálculo de U para varios valores de sus variables, pero estos procedimientos son muy ineficientes. Procedimientos más eficientes requieren repetir los cálculos de U y de sus derivadas. La serie de $3N - 6$ primeras derivadas parciales de U con respecto a cada una de sus variables constituye un vector (en un "espacio" de $3N - 6$ dimensiones) llamado ***gradiente*** de U (Sección 5.2). En el mínimo local, el gradiente debe ser cero, lo que significa que cada una de las $3N - 6$ primeras derivadas parciales de U debe ser cero. Cualquier punto de la PES en el que el gradiente es cero, se denomina ***punto estacionario*** (o *crítico*). Un punto estacionario en una PES puede ser un mínimo, un máximo, o un punto de silla.

El cálculo analítico del gradiente es la clave de la optimización eficiente de la geometría. La expresión de la energía SCF es la Ecuación (13.167), y sus derivadas con respecto a las coordenadas nucleares parece que involucran a las derivadas de H_{rs}^{core} y a las integrales $(rs|tu)$ (que aparece en ε_i), a las derivadas de V_{NN} y a las derivadas de los coeficientes c_{si} (que aparecen en P_{rs}). Sin embargo, los términos que implican a las derivadas de c_{si} hacen que la suma sea cero, dejando solamente las derivadas de las integrales y de V_{NN}. Las derivadas de las integrales se calculan realmente, ya que la derivada de una función tipo gausiana con respecto a las coordenadas nucleares es otra GTF. Las derivadas de V_{NN} son triviales. De esta forma, se conoce una fórmula analítica para el gradiente de la energía ab initio SCF [*véase Hehre* et al., Sección 3.3.3; P. Pulay, *Adv. Chem. Phys.*, **69**, 241 (1987); P. Pulay en *Yarkony*, Parte II, Capítulo 9]. Una vez que se han obtenido la energía SCF U y la función de onda para alguna geometría elegida, el tiempo necesario para calcular analíticamente el gradiente de energía es aproximadamente igual al tiempo necesario para efectuar un cálculo de la función de onda y la energía. (Para calcular el gradiente numéricamente se requiere variar las $3N-6$ coordenadas nucleares, una cada vez y en pequeñas cantidades, repitiendo los cálculos SCF para cada nueva geometría, para obtener U para esa geometría y estimar cada derivada como la relación del cambio en U por el cambio en la coordenada. La evaluación numérica del gradiente es, de esta forma, en torno a $3N - 6$ veces más larga que la evaluación analítica del gradiente.)

Además de usar el gradiente de energía (las $3N - 6$ primeras derivadas parciales $\partial U/\partial q_1$, $\partial U/\partial q_2, \ldots$), algunos métodos de minimización de la energía usan también las derivadas segundas de U. La serie de segundas derivadas $\partial^2 U/\partial q_1^2, \partial^2 U/\partial q_1 \partial q_2, \partial^2 U/\partial q_2 \partial q_1, \partial^2 U/\partial q_2^2, \ldots$, cuando se disponen en uno ordenación cuadrada, forman una matriz denominada ***hesiana*** o ***matriz de constantes de fuerza*** [ya que las derivadas segundas de U son las constantes de fuerza; *véase* la ecuación después de (13.21)]. Una forma eficiente para encontrar el mínimo local de una función de varias variables es el método de ***Newton*** (o ***Newton-Raphson***), que aproxima la función por un

desarrollo en serie de Taylor que finaliza en los términos cuadráticos y se usa para evaluar de forma precisa las primeras y segundas derivadas parciales de la función (que aparecen en los términos lineales y cuadráticos de la serie de Taylor). Debido a que el cálculo analítico de las segundas derivadas en un cálculo SCF ab initio es muy costoso en tiempo de computador, las optimizaciones de la geometría SCF ab initio usan comúnmente una modificación del procedimiento de Newton, llamado método ***cuasi-Newton*** (o *cuasi-Newton Raphson* o *de métrica variable*). En el método cuasi-Newton, no se calcula la matriz hesiana directamente, sino que en lugar de esto se comienza con una estimación (o elección) de la matriz hesiana y gradualmente se mejora (actualiza) esta estimación usando la información del gradiente calculada en cada etapa en el ciclo de optimización.

Para optimizar la geometría se comienza con una elección de la estructura de equilibrio. La estructura elegida se basa en valores típicos para las longitudes de enlace, ángulos de enlace estimados mediante un método como el método VSEPR, y unos ángulos diedros elegidos en base a la experiencia con compuestos similares. [Se puede usar un programa de computador para construir modelos (Sección 15.16) para obtener una estructura inicial]

Algunas longitudes de enlace típicas se relacionan en la Tabla 15.5, donde Xn denota al átomo X enlazado a los n vecinos, y *Car* es un carbono aromático.

El método VSEPR (repulsión de pares de electrones de la capa de valencia) predice los ángulos de enlace de un átomo basándose en el número de pares de electrones de valencia, alrededor del átomo, en la fórmula de electrones-punto de Lewis. El método VESPR predice ángulos de 180° para dos pares, ángulos de 120° para tres pares, de $109\frac{1}{2}^\circ$ (tetraédrico) para cuatro pares, y de 90° (disposición octaédrica de pares) para seis pares. Por ejemplo, la estructura de Lewis del H_2O muestra cuatro pares en torno al átomo de O, lo que indica un ángulo de enlace de $109\frac{1}{2}^\circ$ de un tetraedro. Debido a que los pares solitarios ocupan un mayor volumen de espacio que los pares enlazados, esperamos que el ángulo sea más pequeño de $109\frac{1}{2}^\circ$. El ángulo observado es de $104\frac{1}{2}^\circ$. El método VESPR cuenta un enlace doble o triple solamente como un par. Así, se predicen ángulos de 120° para cada carbono del $H_2C{=}CH_2$. Para más detalles sobre el método VESPR, *véase* cualquier texto de química general, o R.J. Gillespie e I. Hargittai, *The VESPR Model of Molecular Geometry*, Prentice Hall, 1991.

Algunas reglas para predecir los ángulos diedros en compuestos orgánicos acíclicos son las siguientes [adaptado de J.A. Pople y M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967)]. (1) La conformación en torno al enlace que conecta dos átomos, cada uno de ellos con ángulos de enlace tetraédricos, usualmente es escalonada. (2) Para un átomo A con ángulos tetraédricos enlazados a un átomo B con ángulos de enlace trigonales (120°), (a) uno de los átomos no B enlazados a A está en el mismo plano que B y los átomos enlazados a B; (b) el confórmero de energía más baja, usualmente, tiene un enlace doble en B eclipsando un enlace simple de A. (3) Cuando dos átomos A y B tienen ángulos de enlace trigonales, todos los átomos enlazados a A y B están en el mismo

TABLA 15.5 Algunas distancias de enlace típicas[a]

C4−H	C3−H	C2−H	C4−C4	C4−C3	C4−C2	C3−C3	C3−C2	C2−C2
1.09	1.08	1.06	1.54	1.52	1.46	1.46	1.45	1.38
C3=C3	C3=C2	C2=C2	C2≡C2	*CarCar*	O2−O2	O2−H	O2−C4	O2−C3
1.34	1.31	1.28	1.20	1.40	1.48	0.96	1.43	1.36
O2−C2	O1=C3	O1=C2	N3−H	N2−H	N3−C4	N2−C4	N3−N3	
1.36	1.22	1.16	1.01	0.99	1.47	1.47	1.45	

[a] Extractado de J. A. Pople y M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1967). Longitudes en Å.

plano.

Por ejemplo, la regla 2 nos dice que uno de los hidrógenos del metilo en $CH_3-CH=CH_2$ está en el mismo plano que la parte $CH=CH_2$ de la molécula y eclipsa al doble enlace, y además nos dice que el ácido fórmico, HC(O)OH, es plano, y en el confórmero de más baja energía el hidrógeno del OH está eclipsando al doble enlace.

Después de elegir la geometría, se busca el mínimo en las proximidades de la geometría supuesta inicialmente. Se elige una base y se usa el método SCF (o algún otro) para resolver aproximadamente la ecuación de Schrödinger electrónica, con el fin de obtener U y su gradiente para la geometría inicialmente elegida. Usando los valores calculados de U y ∇U (y quizás información sobre la hesiana), el programa de optimización de la geometría cambia las $3N - 6$ coordenadas nucleares a una nueva serie que está más próxima al mínimo que la serie inicial, y se calcula SCF U y ∇U para esta nueva estructura. Usando los resultados del nuevo cálculo, se calcula una serie mejorada de coordenadas nucleares y se repite el cálculo SCF para la nueva geometría. El proceso se repite hasta que ∇U difiere de forma despreciable de cero, lo que indica que se puede haber encontrado el mínimo (al que ∇U es cero). Normalmente, se necesitan alrededor de $3N - 6$ a $2(3N - 6)$ repeticiones de cálculos SCF y del gradiente para encontrar el mínimo. La validez de los gradientes analíticos hace posible la determinación eficiente de la geometría de equilibrio ab initio en moléculas de tamaño pequeño y mediano, y la introducción de gradientes analíticos en los cálculos ab initio (por Pulay en 1969) ha sido considerado una “revolución” [L. Schäfer, *J. Mol. Struct.*, **100**, 51 (1983)].

Algunos métodos de optimización de geometría pueden converger en un punto estacionario que no es un mínimo, sino un punto de silla. Por ejemplo, si se hace un cálculo HF/3-21G del NH_3 partiendo de la geometría plana, el optimizador de geometría del popular programa *Gaussian 94* converge a una geometría plana con longitudes de enlace de 0.99 Å y ángulos de 120° (*véase* el Problema 15.44). Esta geometría es un máximo con respecto al movimiento del átomo de N en la dirección perpendicular al plano molecular, pero es un mínimo con respecto a las coordenadas restantes. Por tanto, este punto estacionario es un punto de silla de primer orden. *Para asegurar que se ha encontrado un mínimo y no un punto de silla, es esencial comprobar la naturaleza del punto estacionario encontrado por la optimización de la geometría.* Esto se hace efectuando un cálculo de frecuencia (Sección 15.13) para la geometría encontrada. Para un verdadero mínimo, todas las frecuencias calculadas serán reales. Para un punto de silla de primer orden, una de las frecuencias calculadas será imaginaria. Es triste decir que hay geometrías optimizadas, relatadas en la literatura, que son puntos de silla en lugar de mínimos.

Como ejemplo de optimización de geometría, una optimización de geometría HF/3-21G de la molécula de ácido fórmico, HC(O)OH, usando el programa *Gaussian 94*, alcanzó la convergencia en tres etapas, como se muestra en la Tabla 15.6. La geometría inicial utiliza las distancias de enlace de la Tabla 15.5 y los ángulos de enlace dados por VSEPR, y supone que la molécula es plana, como

TABLA 15.6 Optimización de geometría HF/3-21G para un confórmero del ácido fórmico[a]

	R(CH)	R(C=O)	R(CO)	R(OH)	∠ (HC=O)	∠ (OCO)	∠ (COH)
inicial	1.080	1.220	1.360	0.960	120.0°	120.0°	109.5°
etapa 1	1.070	1.205	1.347	0.970	124.8°	125.1°	110.5°
etapa 2	1.074	1.197	1.349	0.972	126.2°	124.4°	113.5°
etapa 3	1.074	1.198	1.350	0.970	125.8°	124.7°	112.8°
(etapa 4)	1.074	1.198	1.350	0.970	125.8°	124.6°	112.7°

[a] En este confórmero, el hidrógeno del grupo OH eclipsa al oxígeno del carbonilo. Las distancias de enlace están en angstroms.

se predice mediante las reglas de los ángulos diedros precedentes. Se supuso una conformación con el hidrógeno del OH eclipsando al oxígeno del carbonilo. (Para la otra conformación posible, *véase* el Problema 15.45.) La geometría optimizada final es la de la etapa 3, ya que los cambios de coordenadas predichos de la etapa 3 a la etapa 4 son todos menores que el corte del programa por convergencia, y las magnitudes de las componentes del gradiente en la geometría de la etapa 3 son todas menores que el valor de corte. La cambios máximos en la longitud y ángulo de enlace de la etapa 3 a la 4 fueron 0.0003 Å y 0.06°. Un cálculo de frecuencia con la geometría de la etapa 3 da todas las frecuencias vibracionales reales, confirmando que esta geometría es un mínimo y no un punto de silla. La energía U y la magnitud $|\nabla U|$ del gradiente en la etapa de esta optimización son las siguientes:

	inicial	etapa 1	etapa 2	etapa 3
U/hartrees	−187.694797	−187.699879	−187.700158	−187.700199
$\lvert\nabla U\rvert$/(hartrees/bohr)	0.0722	0.0217	0.0061	0.0007

Nótese el decrecimiento de la energía y el decrecimiento en magnitud del gradiente conforme se aproxima al mínimo.

La elección de las coordenadas usadas en la búsqueda afecta la velocidad de convergencia de la optimización. Una posibilidad es elegir las ***coordenadas cartesianas*** de los núcleos. Otra es usar las distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros, que constituyen las ***coordenadas internas***. Para moléculas no rígidas que contienen más de 30 átomos, ciertas combinaciones lineales de coordenadas internas, llamadas *coordenadas internas deslocalizadas*, funcionan mucho mejor que las coordenadas cartesianas. Por ejemplo, una optimización SCF semiempírica del antibiótico *jawsamycin* ($C_{32}H_{13}N_3O_6$, $3N-6=246$) requirió 409 ciclos de cambios de coordenadas usando coordenadas cartesianas, pero solamente 71 ciclos usando coordenadas internas deslocalizadas [J. Baker, A. Kessi y B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **105**, 192 (1996)].

Como se discutió en la Sección 15.5, los cálculos SCF ab initio de un único punto para moléculas que contienen cientos de átomos, ahora son factibles con bases pequeñas. Sin embargo, la optimización de geometrías ab initio de moléculas tan grandes no es todavía posible rutinariamente, salvo para moléculas altamente simétricas. (La optimización de la molécula de *cambrin* de 642 átomos, citada en la Sección 15.5, no localizó el mínimo de energía con tanta precisión como suele ser habitual en moléculas de tamaño pequeño y mediano, y tardó 260 días.) Se hizo una optimización de geometría HF/STO-3G del fullereno C_{240} [G.E. Scuseria, *Chem.Phys. Lett.*, **243**, 193 (1995)]. Este descomunal cálculo implicó 1200 funciones de base, pero debido a que se mantuvo la simetría del icosaedro, la estructura se definió solamente con 7 parámetros.

Notación. Usaremos las ideas del espacio vectorial n-dimensional (Sección 5.2). Sea $\mathbf{q}$ un vector $(3N-6)$-dimensional cuyas componentes son las coordenadas nucleares que definen la geometría molecular. [Si se usan las coordenadas cartesianas en la optimización, tratamos con un vector $3N$-dimensional; si se usan las coordenadas internas, tenemos un vector $(3N-6)$-dimensional.] Así, la geometría molecular corresponde a un punto del espacio $(3N-6)$-dimensional. Sea $\mathbf{q}_1$ la geometría supuesta inicialmente, y $\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \ldots, \mathbf{q}_k, \mathbf{q}_{k+1}\ldots$ las geometrías generadas por el procedimiento de optimización. El procedimiento de optimización de la geometría produce una serie de etapas. La k-ésima etapa se define por el vector $\Delta\mathbf{q}_k$, que va desde $\mathbf{q}_k$ a $\mathbf{q}_{k+1}$; así, $\Delta\mathbf{q}_k = \mathbf{q}_{k+1}-\mathbf{q}_k$. Las componentes de $\Delta\mathbf{q}_k$ son los cambios en cada coordenada nuclear en la etapa k. La *longitud* y *dirección* de la etapa k son la longitud y dirección del vector $\Delta\mathbf{q}_k$.

El método de cuasi-Newton. Para ilustrar el método de cuasi-Newton, pretendemos que U sea función de solamente dos variables X e Y. Designamos como X_1 e Y_1 la geometría molecular supuesta inicialmente. Si despreciamos los términos superiores al cuadrático, la serie de Taylor

para una función de dos variables es (*Sokolnikoff y Redheffer*, página 336)

$$U(X, Y) \approx U(X_1, Y_1) + \left.\frac{\partial U}{\partial X}\right|_{X_1, Y_1}(X - X_1) + \left.\frac{\partial U}{\partial Y}\right|_{X_1, Y_1}(Y - Y_1) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right|_{X_1, Y_1}(X - X_1)^2$$
$$+ \left.\frac{\partial^2 U}{\partial X \partial Y}\right|_{X_1, Y_1}(X - X_1)(Y - Y_1) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 U}{\partial Y^2}\right|_{X_1, Y_1}(Y - Y_1)^2 \qquad (15.67)$$

Sean $U_X \equiv \partial U/\partial X$, $U_Y \equiv \partial U/\partial Y$, $U_{XX} \equiv \partial^2 U/\partial X^2$, $U_{XY} \equiv \partial^2 U/\partial X \partial Y$, y $U_{YY} \equiv \partial^2 U/\partial Y^2$; denotemos con el subíndice 1 la evaluación en el punto (X_1, Y_1). Entonces,

$$U(X,Y) \approx U_1 + U_{X,1}(X - X_1) + U_{Y,1}(Y - Y_1) + \tfrac{1}{2}U_{XX,1}(X - X_1)^2$$
$$+U_{XY,1}(X - X_1)(Y - Y_1) + \tfrac{1}{2}U_{YY,1}(Y - Y_1)^1 \qquad (15.68)$$

Al igual que la aproximación del oscilador armónico para la función $U(R)$ de una molécula diatómica funciona bien en la región cercana a R_e (Figura 4.5), la aproximación cuadrática (15.68) funciona bien en la región próxima al mínimo.

Si U fuera una función cuadrática precisa de las coordenadas en la región cercana al mínimo (X_1, Y_1), entonces las segundas derivadas parciales (los elementos de la matriz hesiana) serían constantes en esta región, y sería innecesario el subíndice 1 de las segundas derivadas parciales. El cálculo preciso SCF ab initio de las segundas derivadas parciales consume mucho tiempo, de forma que usualmente se emplea el método de cuasi-Newton, lo que significa que se comienza con una aproximación para la hesiana y se mejora esta aproximación del mismo modo en que se procede en la optimización de la geometría. Por tanto, escribimos

$$U(X, Y) \approx U_1 + U_{X,1}(X - X_1) + U_{Y,1}(Y - Y_1) + \tfrac{1}{2}U_{XX}^{(1)}(X - X_1)^2$$
$$+U_{XY}^{(1)}(X - X_1)(Y - Y_1) + \tfrac{1}{2}U_{YY}^{(1)}(Y - Y_1)^2 \qquad (15.69)$$

donde el superíndice $^{(1)}$ denota la primera aproximación a los elementos de la matriz hesiana para (o cerca de) la geometría de equilibrio.

¿Cómo efectuar la elección inicial para las segundas derivadas de U? Estas derivadas son constantes de fuerza, y las constantes de fuerza de tensión o flexión de un tipo particular de longitud o ángulo de enlace se mantienen aproximadamente constantes de una molécula a otra. Así, si estamos tratando con un compuesto que contiene el grupo H–C=O, podemos usar las constantes de fuerza de tensión típicas de los enlaces H–C y C=O para la flexión del ángulo HCO, que ayudan a construir una estimación inicial de la matriz hesiana. [Esta aproximación está muy relacionada con el método de la mecánica molecular (Sección 16.6).] En la mayor parte de los programas que hacen optimización de geometría, se emplea un procedimiento para estimar la matriz hesiana inicial a partir de constantes de fuerza típicas. Una alternativa sería obtener una matriz hesiana inicial a partir de cálculos semiempíricos (Capítulo 16), lo que es mucho más rápido que un cálculo ab initio.

La diferenciación parcial de (15.69) con respecto a X y con respecto a Y da

$$\begin{aligned} U_X(X, Y) &\approx U_{X,1} + U_{XX}^{(1)}(X - X_1) + U_{XY}^{(1)}(Y - Y_1) \\ U_Y(X, Y) &\approx U_{Y,1} + U_{XY}^{(1)}(X - X_1) + U_{YY}^{(1)}(Y - Y_1) \end{aligned} \qquad (15.70)$$

En el mínimo, $U_X(X,Y)$ y $U_Y(X,Y)$ son cero. Denotamos con $(X_{2'}, Y_{2'})$ el punto en el que estimamos las primeras derivadas U_X y U_Y (componentes del gradiente) para las que los primeros miembros de (15.70) se anulan. En $(X, Y) = (X_{2'}, Y_{2'})$, la Ecuación (15.70) llega a

$$
\begin{aligned}
0 &= U_{X,1} + U^{(1)}_{XX}(X_{2'} - X_1) + U^{(1)}_{XY}(Y_{2'} - Y_1) \\
0 &= U_{Y,1} + U^{(1)}_{XY}(X_{2'} - X_1) + U^{(1)}_{YY}(Y_{2'} - Y_1)
\end{aligned}
\tag{15.71}
$$

Resolviendo para X_2 e Y_2, obtenemos

$$
X_{2'} = X_1 + \frac{U^{(1)}_{XY}U_{Y,1} - U^{(1)}_{YY}U_{X,1}}{U^{(1)}_{XX}U^{(1)}_{YY} - (U^{(1)}_{XY})^2}, \quad Y_{2'} = Y_1 + \frac{U^{(1)}_{XY}U_{X,1} - U^{(1)}_{XX}U_{Y,1}}{U^{(1)}_{XX}U^{(1)}_{YY} - (U^{(1)}_{XY})^2} \tag{15.72}
$$

Partiendo de la geometría inicialmente escogida (X_1, Y_1), hemos usado el gradiente calculado en el punto 1 y la elección inicial de la hesiana para obtener el punto 2'. La etapa desde el punto 1 al punto 2', calculado a partir de (15.72), se denomina ***etapa de Newton (-Raphson).*** Si U fuera verdaderamente una función cuadrática en la región en la que estamos trabajando y si tuviéramos valores precisos para los elementos de la matriz hesiana, la fórmula (15.72) nos daría el mínimo de U en una sola etapa. En realidad, $(X_{2'}, Y_{2'})$ solamente es una aproximación al punto que minimiza U. Ahora, usamos el método SCF ab initio (o algún otro método) para calcular U y su gradiente $(X_{2'}, Y_{2'})$.

Ahora, usaríamos $(X_{2'}, Y_{2'})$ como nueva geometría de partida para el siguiente ciclo de optimización de geometría, pero se obtiene una convergencia más rápida si en lugar de esto tomamos como nuevo punto de partida $X_2 = X_1 + \alpha(X_{2'} - X_1)$, $Y_2 = Y_1 + \alpha(Y_{2'} - Y_1)$, donde el valor de α se obtiene como sigue. Se expresa U como un polinomio (típicamente cúbico o cuártico), cuyos coeficientes se determinan de forma que el polinomio U tenga los valores que se calcularon para U en (X_1, Y_1) y en $(X_{2'}, Y_{2'})$, y el gradiente de U tendrá los mismos valores que el gradiente calculado en estas dos geometrías. Entonces, se varía α para minimizar el polinomio U, dando por tanto la nueva geometría predicha (X_2, Y_2). Este es un ejemplo de una ***búsqueda en línea***. Variando α, buscamos a lo largo de la línea en el espacio $(3N - 6)$-dimensional que une (X_1, Y_1) e $(X_{2'}, Y_{2'})$

Habiendo obtenido la nueva geometría (X_2, Y_2), ahora efectuamos un cálculo SCF de U y su gradiente en (X_2, Y_2), que es lo bastante preciso como para usar los valores interpolados de estas cantidades obtenidas a partir del polinomio en U, que se ajustó a los datos en los puntos 1 y 2'.

Ahora, se usan los valores del gradiente de U en los puntos 1 y 2 para mejorar (actualizar) la estimación de la matriz hesiana, requiriendo que la hesiana mejorada satisfaga la ecuación (15.70). Usando un superíndice $^{(2)}$ para denotar los elementos de la matriz hesiana mejorados, requerimos que

$$
\begin{aligned}
U_{X,2} &- U_{X,1} + U^{(2)}_{XX}(X_2 - X_1) + U^{(2)}_{XY}(Y_2 - Y_1) \\
U_{Y,2} &= U_{Y,1} + U^{(2)}_{XY}(X_2 - X_1) + U^{(2)}_{YY}(Y_2 - Y_1)
\end{aligned}
\tag{15.73}
$$

Hay tres elementos de la matriz hesiana por resolver, pero solamente dos ecuaciones por satisfacer, de forma que no hay una solución única para $U^{(2)}$, y se han propuesto varias recetas para obtener una $U^{(2)}$ mejorada que satisfaga (15.73). Una receta usada comúnmente es el procedimiento de Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno (BFGS) (***Leach***, página 229).

Habiendo mejorado la hesiana, ahora usamos (15.72) con $U^{(1)}$ reemplazada por $U^{(2)}$ y con el punto 1 reemplazado por el punto 2 para calcular las nuevas coordenadas $(X_{3'}, Y_{3'})$. Inspeccionamos la convergencia viendo si los valores absolutos de los cambios predichos de las coordenadas $X_{3'}$ X_2 e $Y_{3'} - Y_2$ son menores que alguna pequeña cantidad fijada, y si las componentes del gradiente, $|U_{X,2}|$ y $|U_{Y,2}|$, son menores que alguna pequeña cantidad. (El gradiente debe desaparecer en el mínimo.) Si todas estas condiciones se cumplen, la optimización ha finalizado, y la geometría predicha está en el punto 2. Si la convergencia no se ha alcanzado, calculamos U y $\mathbf{\nabla}U$ en el punto 3', hacemos una búsqueda en línea entre los puntos 2 y 3' para localizar el punto 3, y así sucesivamente.

Para una función de muchas variables, el mejor camino para escribir la serie de Taylor y las ecuaciones de búsqueda de geometría es emplear matrices.

Al principio del procedimiento cuasi-Newton, cuando no estamos muy cerca del mínimo, el procedimiento puede predecir grandes cambios de coordenadas para los que la aproximación cuadrática a la PES puede ser bastante imprecisa y el paso que predice cuasi-Newton podría hacer que empeorara más que mejorara. Para evitar este problema, se impone un *radio de confianza.* Cuando la longitud de un paso predicho excede del radio de confianza, los cambios de coordenadas se reducen por un factor de escala; también, la dirección del paso puede variarse del de la predicción cuasi-Newton usando algún otro procedimiento de búsqueda.

En el método cuasi-Newton, la siguiente geometría se obtiene por la fórmula de Newton (15.72), más una línea de búsqueda. Una alternativa comúnmente usada es calcular la siguiente serie de coordenadas nucleares mediante una forma modificada de (15.72), en la que las coordenadas en uso X_1, Y_1 se reemplazan por combinaciones lineales de las coordenadas en uso, y las coordenadas de todas las etapas previas y las componentes de los gradientes en uso se reemplazan, de forma similar, por combinaciones lineales de las componentes del gradiente en uso y las previas. Los coeficientes de las combinaciones lineales se eligen para minimizar la distancia en el espacio $3N - 6$ dimensional desde el punto en que se encuentra la combinación lineal de coordenadas hasta el punto de la siguiente geometría predicha. No es necesaria la línea de búsqueda. La hesiana se puede o no actualizar. Este procedimiento es el ***método GDIIS*** (geometría por inversión directa en el espacio iterativo) [P. Császár y P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, **114**, 31 (1984)].

En los métodos de mecánica molecular (Sección 16.6), la evaluación analítica de las derivadas segundas de U es rápida, de forma que (suponiendo que la molécula no sea grande) en lugar del método de cuasi-Newton, se puede usar el método de Newton (-Raphson), en el que el valor de la hesiana se estima en lugar de calcularlo con exactitud. El método de la mecánica molecular permite la optimización de la geometría de las moléculas que contienen miles de átomos. Para tales moléculas grandes, el método de Newton es computacionalmente demasiado costoso, ya que debe tratar con una matriz hesiana grande. Para moléculas muy grandes, las optimizaciones de la geometría de la mecánica molecular usa, a menudo, una modificación del método de Newton-Raphson llamada ***método de Newton-Raphson diagonal por bloques***. Aquí se hace la aproximación de que $\partial^2 U/\partial q_i \partial q_j = 0$, siendo q_i y q_j las coordenadas cartesianas de los diferentes átomos. Esta aproximación pone la matriz hesiana en forma diagonal por bloques, donde cada bloque es de 3×3 y contiene 9 segundas derivadas parciales que implican solamente las coordenadas de un átomo particular. Esto nos permite tratar con un átomo cada vez. Para una molécula de 1000 átomos, en lugar de tratar con una hesiana que contiene $3000^2 = 9 \times 10^6$ elementos (o 2994^2 elementos, después de quitar las vibraciones y rotaciones), tratamos con 1000 matrices, cada una de las cuales contiene solamente $3^2 = 9$ elementos.

Cuando el tamaño de la molécula impide el uso de los métodos de cuasi-Newton o de Newton-Raphson, una alternativa es usar un método de aproximación que use solamente el gradiente y no la hesiana. Dos métodos de este tipo son el método de la etapa descendente y el método del gradiente conjugado.

Métodos de la etapa descendente y del gradiente conjugado. En el **método de la etapa descendente**, se empieza calculando U y ∇U para la geometría supuesta inicialmente. Sean estas cantidades U_1 y ∇U_1. Recuérdese (Sección 5.2) que el vector ∇U apunta en la dirección de mayor velocidad de crecimiento de U. En el método de la etapa descendente, cada etapa de búsqueda se toma en la dirección para la que U decrece más rápidamente, lo que significa que la primera etapa va en la dirección de $-\nabla U_1$. (Esta dirección es perpendicular a la superficie de contorno de U constante, que pasa a través del punto 1.) El tamaño del paso se determina por una búsqueda en línea, como sigue. Se calcula U en varios puntos a lo largo de la dirección $-\nabla U_1$, se ajustan los valores de U calculados sobre la línea a un polinomio, y se obtiene el mínimo del

polinomio ajustado, dando así el punto 2. Entonces, se calcula U_2 y ∇U_2 y se hace una búsqueda en línea en la dirección de $-\nabla U_2$. Se continúa hasta que el gradiente y el tamaño de paso predicho son despreciablemente pequeños. El método de la etapa descendente puede ser muy ineficiente cerca del final de la búsqueda, donde ∇U es pequeño, de forma que se usa solamente al principio de la búsqueda, cuando no se está muy próximo al punto mínimo y ∇U es grande. Luego se complementa con otro método de búsqueda cuando ∇U se hace pequeño.

Una mejora del método de la etapa descendente es el ***método del gradiente conjugado***. Aquí, la primera etapa es la misma que en el método de la etapa descendente, de forma que $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_1 - \lambda_1 \nabla U_1$, donde λ_1 se obtiene por una búsqueda en línea. La dirección de cada etapa subsecuente k se define mediante un vector $\mathbf{d}_k$ (donde $k = 2, 3, 4, \ldots$), que es una combinación lineal del negativo del gradiente $-\nabla U_k$ y la dirección de búsqueda precedente. Las fórmulas explícitas para el método del gradiente conjugado son

$$\mathbf{q}_{k+1} = \mathbf{q}_k + \lambda_k \mathbf{d}_k$$

$$\mathbf{d}_1 \equiv -\boldsymbol{\nabla} U_1 \quad \text{y} \quad \mathbf{d}_k \equiv -\boldsymbol{\nabla} U_k + \beta_k \mathbf{d}_{k-1} \quad \text{para } k > 1$$

La constante λ_k se obtiene por una búsqueda en línea que minimiza U en la dirección de $\mathbf{d}_k$. En la versión de Fletcher-Reeves del método del gradiente conjugado, β_k se calcula a partir de la fórmula

$$\beta_k \equiv \boldsymbol{\nabla} U_k \cdot \boldsymbol{\nabla} U_k / \boldsymbol{\nabla} U_{k-1} \cdot \boldsymbol{\nabla} U_{k-1}$$

(Una fórmula alternativa para β_k es la fórmula de Polak-Ribiere; *véase Leach*, página 225.) La idea del método del gradiente conjugado (que realmente debería llamarse método de la dirección conjugada) es elegir cada nueva etapa en una dirección que es la conjugada de las direcciones usadas en las etapas previas (donde la palabra conjugada tiene una cierto significado técnico que no definiremos aquí), de forma que evita deshacer cualquier trabajo de minimización hecho en etapas previas.

El método de Newton truncado. En los métodos de Newton y cuasi-Newton, se resuelven una serie de ecuaciones lineales como (15.71) para obtener cada paso Newton-Raphson. Para moléculas grandes, la resolución repetida de estas ecuaciones consume mucho tiempo. Al principio de la búsqueda, cuando no estamos muy cerca del mínimo, la dirección del paso de Newton no es de esperar que sea precisa, y es una pérdida de tiempo continuar la resolución en esa dirección. El **método de Newton truncado** (TN) resuelve por tanto estas ecuaciones lineales sólo de forma aproximada. El método se programa de forma que la precisión con la que las ecuaciones lineales se resuelven aumente conforme el gradiente decrece y se aproxima al mínimo. En el método TN, las ecuaciones lineales se resuelven a menudo con un procedimiento del gradiente conjugado, llamado TNCG. El método TNGC se usa a menudo en las optimizaciones de la geometría en mecánica molecular.

15.12 BÚSQUEDA CONFORMACIONAL

Las moléculas grandes pueden tener un número desorbitado de conformaciones que son mínimos de energía. Usualmente se está interesado en obtener no solo la conformación de más baja energía (mínimo global de la PES), sino también los mínimos cuyas energías son lo suficientemente bajas como para que estas conformaciones tengan poblaciones significativas a temperatura ambiente. Los confórmeros biológicamente activos de una biomolécula podrían no ser conformaciones del mínimo global. Debido a efectos de entropía, el mínimo global podría no ser el confórmero más poblado a temperatura ambiente. Actualmente, no existe ningún método que garantice que puede

encontrar el mínimo global y todos los mínimos más bajos de una molécula flexible grande. Existen muchos métodos de búsqueda conformacional. Debido a los muchos confórmeros posibles, la parte de optimización de geometría de una búsqueda conformacional para una molécula grande se hace, usualmente, usando el método de la mecánica molecular (Secciones 15.1 y 16.6) en lugar de un cálculo mecanocuántico. (Para una discusión amplia, *véase* Leach, Capítulo 8.)

En el ***método de búsqueda sistemática*** (o ***parrilla***), se usa un computador para incrementar sistemáticamente cada ángulo diedro que incluye la rotación en torno a un enlace simple en una cantidad $\Delta\theta$ hasta que se hayan generado todas las combinaciones posibles de ángulos diedros para un $\Delta\theta$ elegido. Los valores típicos para $\Delta\theta$ son $30°, 60°$ ó $120°$. Al aumentar el valor de $\Delta\theta$, se examinan las pocas posibilidades que tiene, y la más prometedora es el mínimo que podría faltar. Cuando se genera cada nueva serie de ángulos diedros, primero se comprueba que la configuración producida no tiene ningún átomo demasiado próximo a otro (determinado por el radio de van der Waals de los átomos); esto se llama *comprobación de sacudida.* Si la conformación generada pasa la comprobación de sacudida, se usa un procedimiento de optimización de la geometría para obtener el mínimo de energía más cercano en la PES. Cuando el mínimo más cercano se ha encontrado, se comprueba que difiere de cualquier mínimo previamente obtenido. Se necesitan procedimientos especiales para aplicar una búsqueda sistemática a compuestos con anillos. Las búsquedas sistemáticas se limitan a moléculas con no más de 15 ángulos diedros.

En el ***método de búsqueda al azar*** (o ***estocástico*** o ***de Monte Carlo***) se comienza con un confórmero estable y se generan nuevas configuraciones iniciales, bien por cambios al azar de los valores de los ángulos diedros elegidos al azar, bien sumando pequeñas cantidades al azar a las coordenadas cartesianas de cada átomo. Esto va seguido por una comprobación de sacudida y una minimización de la energía. (El término *Monte Carlo* se refiere al muestreo de puntos al azar, en lugar de tomar unos puntos de una malla regular. Monte Carlo es un lugar de recreo y de juego europeo, donde las leyes de la probabilidad se comprueban continuamente.)

El método de búsqueda *distancia-geometría* describe la molécula mediante una *matriz distancia* cuyos elementos d_{ij} son las distancias entre los átomos i y j. Se comienza asignando unos valores mínimo y máximo permitidos para cada distancia internuclear. Para dos átomos enlazados entre sí (átomos 1,2), los valores mínimo y máximo permitidos se igualan usualmente a las longitudes de enlace típicas para los dos átomos y la clase de enlace (Tabla 15.5). La distancia entre los átomos A y C, cada uno de ellos enlazado al mismo átomo B (átomos 1,3) se iguala usualmente al valor determinado a partir de las distancias de enlace asignadas a A$-$B y B$-$C y al ángulo de enlace ABC, cuyo valor se puede tomar como un valor estándar ($109\frac{1}{2}°$ para un ángulo tetraédrico, y así sucesivamente). (En lugar de emplear distancias y ángulos de enlace estándar para distancias fijas 1,2 y 1,3, se pueden usar las distancias y ángulos de enlace en un confórmero simple cuya energía se ha minimizado.) Para dos átomos A y D separados por tres enlaces (átomos 1,4, A$-$B$-$C$-$D) la distancia mínima permitida es la distancia a la que el ángulo diedro ABCD es 0, y la máxima distancia permitida es el valor correspondiente al ángulo diedro de 120°.

Para $1, n$ pares de átomos, con $n > 4$, la distancia mínima permitida se iguala, inicialmente, a la suma de los radios de van der Waals de los átomos, y la máxima distancia permitida se iguala, temporalmente, a un número grande (digamos 100 Å). Estas distancias máximas se reducen usando la *desigualdad triangular* $d_{\text{AE}} \leq d_{\text{AG}} + d_{\text{GE}}$, donde A, E y G son tres núcleos cualesquiera. (Para ver la validez de esta relación, unimos A, E y G para formar un triángulo.) Examinamos repetidamente todas las series posibles de tres núcleos y prescindimos de cada distancia máxima permitida AE que no satisfaga $u_{\text{AE}} \leq u_{\text{AG}} + u_{\text{GE}}$, donde u denota el límite superior (máximo valor permitido). La desigualdad triangular precedente se puede escribir como $d_{\text{AG}} > d_{\text{AE}} - d_{\text{GE}}$. Por tanto, se examinan repetidamente todos los tríos de núcleos que aumentan cualquiera de las distancias de enlace más bajas l_{AG} que no satisfagan $l_{\text{AG}} \geq l_{\text{AE}} - l_{\text{GE}}$.

Como primera etapa para generar una nueva estructura de prueba, el método de geometría-

distancia asigna a cada distancia internuclear un valor al azar que se sitúa en el intervalo permitido. Estas distancias internucleares asignadas pueden muy bien no corresponder a las disposiciones posibles de los átomos en el espacio tridimensional, de forma que el método geometría-distancia utiliza, entonces, procedimientos matemáticos que producen una serie de coordenadas cartesianas nucleares para las cuales las distancias internucleares se sitúan tan próximas como sea posible a los valores elegidos al azar y (en la medida que sea posible) en los intervalos permitidos. Entonces se efectúa una minimización de energía para encontrar un confórmero. (Las ecuaciones de geometría-distancia, que obtienen las coordenadas cartesianas a partir de distancias internucleares, ayudan a convertir las distancias internucleares, obtenidas mediante espectroscopía RMN de proteínas, en estructuras de proteínas.)

El método del ***algoritmo genético*** (GA) usa procedimientos análogos a los de apareamiento, mutación y supervivencia de los ajustes en los organismos vivos. En la búsqueda conformacional, cada ángulo diedro molecular se expresa como una cadena de n ceros y unos (bits—digitos binarios), donde n está, típicamente, en el intervalo 6 a 12. Por ejemplo, con $n = 9$, la cadena 011010001 es el número binario $0(2^8) + 1(2^7) + 1(2^6) + 0(2^5) + 1(2^4) + 0(2^3) + 0(2^2) + 0(2^1) + 1(2^0) = 209$, y el ángulo diedro se define como $(209/2^9)360^0 = 147^0$. (Por razones técnicas, el método GA usa a menudo un procedimiento diferente, llamado código Gray, para representar cada ángulo como una cadena binaria. En el código Gray, las representaciones binarias de los sucesivos decimales m y $m + 1$ difieren en el cambio de un simple bit. *Véase* R. Judson en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 10, Wiley, 1992, Capítulo 1, que es un buen artículo de revisión sobre el método GA.) La serie de ángulos diedros de enlace sencillo en una molécula se codifica encadenando las dos cadenas que codifican cada ángulo diedro, formando así un "cromosoma" que contiene nd bits, donde d es el número de ángulos diedros de enlace simple. Un cromosoma codifica la conformación de una molécula.

El método GA comienza normalmente, generando una serie de en torno a 100 cromosomas de primera generación; cada uno de estos cromosomas se forma haciendo al azar cada uno de sus nd bits igual a 0 ó 1. Para cada cromosoma, se hace un cálculo de energía usando el método de la mecánica molecular para obtener la energía electrónica molecular U (realmente, su energía estérica; *véase* Sección 16.6). El cromosoma de energía más baja se sitúa como el más ajustado, el segundo más bajo es el segundo mejor ajustado, y así sucesivamente.

Para formar la siguiente generación, primeramente se toma el 10% de los cromosomas más ajustados y se incorporan a la siguiente generación; el cromosoma mejor ajustado se incorpora intacto, y los restantes del 10% mejor ajustado se someten cada uno uno de ellos a una pequeña probabilidad de una mutación (cambio, al azar, de un bit). El 90% restante de la segunda generación se forma por apareamiento. El apareamiento se hace tomando primero dos cromosomas al azar del almacén de reproducción, que, normalmente contiene el 40% de los más ajustados de la primera generación. Entonces se forman los "hijos" del par elegido reemplazando los m primeros bits de cada cromosoma elegido por los correspondientes m bits del otro cromosoma, donde m es un número elegido al azar en el intervalo 1 a $nd - 1$. Además de intercambiar la primera parte de los dos cromosomas padres, se incluye una pequeña probabilidad de mutación. Se hacen suficientes apareamientos para conseguir que el tamaño de la segunda generación iguale al de la primera. Entonces se hacen las evaluaciones de la energía e intervalos para los cromosomas de la segunda generación y se forma la tercera generación a partir de la segunda por la misma vía por la que se formó la segunda a partir de la primera. Se continúa habitualmente hasta 100 generaciones. Entonces se clasifican los miembros de la última generación, donde cada grupo tiene una serie similar de ángulos diedros y se minimiza la energía del miembro de energía más baja de cada grupo (Sección 15.11). El proceso se puede repetir eligiendo al azar una nueva serie de cromosomas de primera generación.

El método de búsqueda de la ***dinámica molecular*** comienza con una conformación que es un

mínimo, y entonces se asigna a cada átomo una serie de componentes de velocidad v_x, v_y, v_z que son elegidos al azar a partir de una distribución de Maxwell a una temperatura elevada (normalmente 500 K o 1000 K). La posición y velocidad iniciales de cada átomo son, por tanto, conocidas. Entonces se aplica la segunda ley del movimiento de Newton a cada átomo, donde cada componente de la fuerza sobre el átomo i se calcula como $F_{x,i} = -\partial U/\partial x_i$, donde U se obtiene a partir del campo de fuerzas de la mecánica molecular (Sección 16.6). Se integra numéricamente la segunda ley de Newton para obtener la posición de cada átomo en los tiempos $\Delta t, 2\Delta t, 3\Delta t, \ldots$, donde el intervalo de tiempo Δt es, habitualmente, 10^{-15} s, y se pueden seguir los movimientos atómicos, habitualmente de 10^{-9} s. A intervalos de tiempo iguales se muestrea las configuraciones generadas por los movimientos atómicos (normalmente se toman de 10^3 a 10^4 configuraciones), y cada configuración muestreada se somete a una minimización de la energía. La elevada temperatura usada permite a la molécula ascender por la barrera de energía potencial para alcanzar nuevas regiones de la PES que pueden contener mínimos de energía más bajos que la región actual.

En el método de búsqueda de la ***Monte Carlo Metropolis***, se asigna a la molécula una elevada temperatura T (normalmente 1000 K). Comenzando con una conformación inicial de la molécula, se cambia al azar uno (o unos pocos) ángulos diedros, elegidos al azar, para dar una nueva conformación, cuya energía se evalúa usando un campo de fuerzas de la mecánica molecular. Si la nueva conformación tiene una energía más baja que la inicial, se acepta y se convierte en la conformación de partida para el siguiente cambio al azar del ángulo diedro. Si la nueva conformación tiene una energía más elevada, se genera un número al azar r entre 0 y 1, y se rechaza la nueva conformación salvo que $e^{-|\Delta E|/kT} > r$, donde $|\Delta E|$ es la diferencia de energía entre las dos conformaciones sucesivas y k es la constante de Boltzmann. Esta regla de aceptación es el ***criterio Metropolis***, llamada así por la persona que la propuso en conjunción con las simulaciones diseñadas para calcular las propiedades termodinámicas de los fluidos. Se generan varios miles de nuevas conformaciones usando este procedimiento, lo que produce una serie de conformaciones cuyas energías se distribuyen de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. A partir de esta serie de conformaciones, se toma la n-ésima, la $2n$-ésima , la $3n$-ésima, ..., donde n es típicamente 200, para dar unos cuantos cientos de conformaciones, y entonces cada una de éstas se somete a una minimización de la energía.

El templado consiste en el calentamiento de un sólido a alta temperatura, manteniéndolo a esta temperatura un rato y enfriandolo después muy lentamente; de este modo, se relajan las tensiones y se alcanza el mínimo global para la energía libre de Gibbs. De forma similar, enfriando muy lentamente un líquido se favorece la formación de un cristal de baja energía libre altamente ordenado. En contraste, el enfriamiento rápido de un líquido (extinción) da lugar a un sólido policristalino o amorfo que no es el mínimo global de energía libre. (Los procedimientos de minimización de la Sección 15.11 obtenían el mínimo local más cercano, en lugar del global, y son analólos a los de extinción.) ***El templado simulado*** es un procedimiento de cálculo que usa un proceso de "enfriamiento" para obtener lo que se espera que sea el mínimo de energía global.

Se puede hacer templado simulado, bien con los procedimientos de Monte Carlo Metropolis, bien con los de búsqueda de dinámica molecular. Cuando se usa el procedimiento Monte Carlo Metropolis, se comienza con un confórmero de alta energía que es un mínimo local, y se asigna a la molécula una temperatura elevada T_{alta} (digamos 1000 K o 1500 K). Se hacen varios cientos de cambios de ángulos diedros al azar para T_{alta}, aceptando o rechazando cada cambio usando el criterio de Metropolis. (El número de etapas de Monte Carlo necesarias a cada temperatura crece con el aumento del número de ángulos diedros moleculares y aumenta con un aumento de la complejidad de la PES.) Entonces la temperatura de la desigualdad de aceptación/rechazo se reduce en una pequeña cantidad; normalmente se multiplica por 0.9. Se toman varios cientos de etapas de Monte Carlo a la nueva temperatura, que, entonces se reduce multiplicando por 0.9. El proceso global se repite hasta que T alcanza una temperatura muy baja T_{baja}, normalmente 50

K. (También, cuando T es suficientemente baja, de forma que un gran porcentaje de los cambios diédricos al azar dan lugar a conformaciones que se rechazan, se limita el tamaño de los cambios de ángulos diedros permitidos.) Si el templado simulado se ha efectuado apropiadamente para la molécula bajo estudio, la conformación obtenida a T_{baja} será el mínimo global, y no será necesaria la minimización de la energía. En la práctica, a menudo, se aplica un procedimiento de minimización de la energía (Sección 15.11) a la conformación de la T_{baja} final. Entonces se repite el proceso global varias veces, comenzando con una nueva conformación inicial a T_{alta}. Si se obtiene la misma conformación final la mayoría de veces, se tiene la confianza de que se ha obtenido la minimización global.

El método de templado simulado de Monte Carlo Metropolis dio excelentes resultados cuando se aplicó a un decapéptido que contenía 10 restos de alanina; tomando 1000 etapas para cada T, en 14 de las 20 ejecuciones se alcanzó el mismo mínimo, que, por tanto, se creyó que era el mínimo global [S.R. Wilson y W. Cui *Biopolymers*, **29**, 225 (1990)]. Sin embargo, este decapéptido con todos los restos idénticos tiene una PES muy simétrica por lo que no sirve como comprobación rigurosa del templado simulado. Cuando se aplicó el templado simulado de Monte Carlo Metropolis al pentapéptico metil-encefalina, falló, obteniendo 24 conformaciones diferentes en 24 ejecuciones [A. Nayeem, J. Vila y H.A. Scheraga, *J. Comput. Chem.*, **12**, 594 (1991)]. [La metil-encefalina, con 24 ángulos diedros de simple enlace, es un neurotransmisor calmante natural que se ha empleado ampliamente en búsquedas conformacionales. Varios métodos han dado el mismo mínimo global para la metil-encefalina.]

Usando la aproximación de la dinámica molecular para el templado simulado, después de que las posiciones atómicas han evolucionado varios cientos de pasos de tiempo, se enfría el sistema un poco (un bit) multiplicando cada componente de velocidad por un factor de escala que es ligeramente menor que uno. Después de varios cientos de pasos de tiempo más, se reducen de nuevo las componentes de velocidad. Esto se repite hasta que la temperatura es muy baja, normalmente de 50 K.

En el ***método de la ecuación de difusión*** (DEM), se comienza con una expresión de la mecánica molecular para la PES U como función de las coordenadas nucleares. Se aplica un cierto operador matemático $\hat{B}$ a U que suaviza su máximo y su mínimo. $\hat{B}$ es una función de un parámetro t que es análogo al tiempo. Conforme t crece, desaparecen más y más mínimos de U. Se hace el valor de t igual a un tiempo t_0 al que se cree que sólo permanece un mínimo. La naturaleza de $\hat{B}$ es tal que la derivada $\partial U/\partial t$ obedece una ecuación diferencial que tiene la misma forma que la ecuación que describe el proceso de difusión de un soluto en disolución. Por tanto, se resuelve esta ecuación diferencial de difusión para obtener la PES suavizada $U_{\text{suavizada}}$ en t_0. El proceso de suavización no sólo quita el mínimo, sino que también cambia las situaciones de los mínimos que restan. Se espera y se ruega para que $U_{\text{suavizada}}$ tenga solamente un mínimo y para que este mínimo se origine a partir del mínimo global en la PES original. Con sólo un mínimo en $U_{\text{suavizada}}$, este mínimo se localiza fácilmente usando uno de los métodos de la Sección 15.11. Entonces el proceso se revierte y se transforma matemáticamente $U_{\text{suavizada}}$ hacia atrás, hacia la U original en varias etapas, dando la serie de funciones $U_{\text{suavizada}}, U_{\text{suavizada}-1}, U_{\text{suavizada}-2}, \ldots, U$ Se busca $U_{\text{suavizada}-1}$ para un mínimo, partiendo de la búsqueda de la situación del mínimo en $U_{\text{suavizada}}$. Entonces se busca la superficie $U_{\text{suavizada}-2}$ partiendo de la situación del mínimo en $U_{\text{suavizada}-1}$, y así sucesivamente. De esta forma, el mínimo de la superficie $U_{\text{suavizada}}$ se traza hacia atrás hasta donde aparece en la superficie U. El DEM es muy rápido. Por ejemplo, en solo 10 minutos de tiempo de un supercomputador se obtiene una estructura muy próxima al mínimo global de la metil-encefalina en una cierta PES de mecánica molecular [J. Kostrowicki y H. Sheraga, *J. Phys. Chem.*,**96**, 7442 (1992)]. (Una variación del procedimiento DEM es transformar la PES para dar unos pocos mínimos, y entonces trazar cada uno de éstos hacia atrás hacia la PES original.)

Desgraciadamente, el mínimo obtenido por el DEM no es siempre el mínimo global. Por tanto,

se ha propuesto un procedimiento en dos etapas en el que primeramente se usa el DEM para localizar un mínimo y, luego, se busca el espacio de las coordenadas en la región de este mínimo. Confinando la segunda búsqueda a la región cercana al mínimo DEM, se reduce grandemente el intervalo de las variables que deben buscarse [S. Nakamura et al., *J. Phys. Chem.*,**99**, 8374 (1995)]. El DEM es un método muy prometedor que está siendo perfeccionado.

El método de búsqueda conformacional ***modos bajos*** (LMOD o LMCS) comienza con un confórmero de energía mínima y se calculan los $3N - 6$ modos normales de vibración (Sección 15.13). Los modos vibracionales que implican la torsión en torno a los enlaces simples tienen baja frecuencia, de forma que el método solamente usa modos que tienen numeros de onda vibracionales menores de 250 cm^{-1}. Se mueven los átomos de su posición del mínimo de energía según los caminos que se podrían seguir en uno de los modos vibracionales de baja frecuencia hasta una etapa en que se observa aumento de energía. La estructura de alta energía que resulta se somete entonces a la minimización de la energía en la confianza de que se cruzará la barrera de energía potencial en el proceso de minimización, de modo que se alcance un nuevo confórmero de mínima energía. Se repite el procedimiento para cada modo de baja frecuencia del confórmero original, y se repiten mezclas al azar de los modos de baja frecuencia. El procedimiento de búsqueda de los modos bajos se aplica a cada nuevo confórmero de mínimo local que se ha obtenido.

Para cualquiera de los métodos de búsqueda, se verifica si todos los confórmeros obtenidos son mínimos locales, en lugar de puntos de silla, calculando sus frecuencias vibracionales y comprobando que todos ellos son reales.

Se ha usado el hidrocarburo en anillo cicloheptadecano ($C_{17}H_{34}$) para comprobar varios métodos de búsqueda conformacional. Con tiempos de búsqueda comparables, se obtuvieron los siguientes números de mínimos locales, que tienen una energía a 3 kcal/mol del mínimo global sobre la PES de ciertas funciones de energía potencial de la mecánica molecular: búsqueda de diedros al azar: 249; búsqueda cartesiana al azar: 222; búsqueda sistemática: 211; distancia geometría: 176; dinámica molecular: 169 [M.S. Saunders et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**112**, 1419 (1990)]. Combinados los resultados de la búsqueda, dieron un total de 262 mínimos en este rango de energía. La distribución de ángulos diedros CCCC para los 262 confórmeros de baja energía del $C_{17}H_{34}$ muestra que predominan los ángulos gauche y anti. Sin embargo (excepto para el intervalo de 0 a 40°, donde no se encontraron ángulos diedros), cada intervalo de 10° mostró algunos ángulos diedros. Pese a que este estudio obtuvo que la búsqueda al azar es mejor que la búsqueda sistemática, un estudio subsecuente del $C_{17}H_{34}$ usando un método de búsqueda sistemática mejorado, llamado SUMM (mínimos múltiples no enlazantes sistemáticos), encontró que el SUMM era superior a todos los métodos usados en el estudio previo. SUMM obtuvo los 262 mínimos [I. Kolossváry y W.C. Guida, *J. Comput. Chem.*, **14**, 691 (1993)]. En una comparación de SUMM con LMOD, SUMM consumió 52 horas de tiempo de una estación de trabajo para encontrar los 262 confórmeros de baja energía del $C_{17}H_{34}$, mientras que el LMOD completó esta tarea en solo 28 horas [I. Kolossváry y W.V. Guida, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5011 (1996)].

Otro estudio sobre el $C_{17}H_{34}$ usó una búsqueda de ángulos diedros al azar, en la cual los ángulos diedros se variaron sólo en intervalos compatibles con un anillo cerrado, de forma que se eliminó la generación de las estructuras iniciales que después se descartarían. [N. Ewinberg y S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*,**116**, 9860 (1994)]. Este estudio obtuvo los 262 mínimos de 0-3 kcal/mol. También obtuvo los 1368 mínimos en el intervalo 3-5 kcal/mol, 8165 mínimos en el intervalo 5-10 kcal/mol, y 2718 mínimos en el intervalo 10-20 kcal/mol, para un total de 12513 confórmeros del $C_{17}H_{34}$. La distribución de energía de estos confórmeros tuvo una forma aproximada de gausiana, con un pico de en torno a 2000 confórmeros en el intervalo de 7 a 8 kcal/mol.

La mayor parte de las moléculas flexibles de tamaño medio existen como una mezcla en equilibrio de un gran número de confórmeros cuyas formas pueden diferir considerablemente unas de otras. En contraste, una proteína globular en su estado nativo, biológicamente activa, tiene un forma

tridimensional bien definida, que está determinada por interacciones intramoleculares tales como las atracciones electrostáticas entre los grupos cargados amino y carboxilato, enlace de hidrógeno y atracciones de dispersión e interacciones con el disolvente. La conformación de una proteína fluctúa con el tiempo, pero las fluctuaciones no son grandes y se mantiene la forma global.

Un problema mayor es el problema del plegamiento de las proteínas. Dado el número astronómico de posibles conformaciones de una molécula de proteína, ¿cómo se pliega una proteína en su estado nativo, cuándo se sintetiza, y cómo podemos predecir la estructura tridimensional de una proteína conociendo solamente su secuencia de aminoácidos? Se cree que el estado nativo de una proteína es el mínimo de energía libre de Gibbs de la proteína en disolución. Si despreciamos la contribución de la entropía a G y despreciamos el efecto del disolvente, el estado nativo sería el mínimo de energía global (GEM). De aquí que haya gente profundamente interesada en obtener el GEM de una proteína. Los métodos usados para buscar el GEM de una proteína son el de templado simulado, DEM, algoritmos genéticos y muchos otros [M. Vásquez, G. Némethy y H.A. Scheraga, *Chem. Rev.*, **94**, 2183 (1994); H.A. Sheraga, *Biophys. Chem.*, **59**, 329 (1996)], Una aproximación prometedora es el método del infraestimador global convexo (CGU) [K.A.Dill, A.T. Phillips y J.B. Rosen,*J. Comput. Biol.*, **4**, 227 (1997)].

15.13 FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN MOLECULAR

La optimización de la geometría (Sección 15.11) da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U, evaluada en un mínimo local, y una búsqueda conformacional (Sección 15.12) da lugar a una estimación del mínimo de energía global. Sin embargo los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, y es esencial incluir la energía vibracional molecular del punto cero, E_{ZPE}, si se busca una estimación mecanocuántica precisa de las diferencias de energía. También, el cálculo teórico de las frecuencias vibracionales ayuda a analizar el espectro infrarojo; "es virtualmente imposible interpretar y asignar correctamente el espectro vibracional de moléculas poliatómicas grandes sin cálculos mecanocuánticos" (P. Pulay, en *Yarkony*, Parte II, Capítulo 19). Finalmente, el cálculo de las frecuencias vibracionales permite clasificar un punto estacionario encontrado en una PES por un método de optimización de geometría como mínimo local (todas las frecuencias de vibración reales) o como punto de silla de n-ésimo orden (n frecuencias imaginarias).

La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear de una molécula es $\hat{H}_N\psi_N = (\hat{T}_N + U)\psi_N = E\psi_N$ [Ecuaciones (13.10) y (13.11)]. La ecuación de Schrödinger para moléculas diatómicas se resolvió de forma aproximada en la Sección 13.2. Para moléculas poliatómicas, se omiten las deducciones. (Para una discusión de las vibraciones de una molécula poliatómica, *véase Wilson, Decius y Cross.* La energía molecular total E es aproximadamente la suma de las energías translacional, rotacional, vibracional y electrónica. En la aproximación del oscilador armónico, la energía vibracional de una molécula de N-átomos es la suma de las energías vibracionales de los $3N - 6$ modos normales ($3N - 5$ para una molécula lineal):

$$E_{\text{vib}} \approx \sum_{k=1}^{3N-6} (v_k + \tfrac{1}{2})h\nu_k \qquad (15.74)$$

donde ν_k es la ***frecuencia vibracional armónica*** o de ***equilibrio*** para el k-ésimo modo normal, y cada número cuántico vibracional v_k tiene los posibles valores 0, 1, 2, ..., independientes de los valores de los otros números cuánticos vibracionales. Para el estado vibracional fundamental, cada uno de los $3N - 6$ números cuánticos vibracionales se iguala a cero, y la energía en el punto cero en la aproximación del oscilador armónico es $E_{\text{ZPE}} \approx \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{3N-6} h\nu_k$.

Las frecuencias vibracionales armónicas de una molécula se calculan como sigue. (1) Se resuelve la ecuación de Scrhödinger electrónica $(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el}$ para varias geometrías moleculares,

a fin de obtener la geometría de equilibrio de la molécula (Sección 15.11). (2) Se calcula la serie de derivadas segundas $(\partial^2 U/\partial X_i \partial X_j)_e$ de la energía electrónica molecular U con respecto a las $3N$ coordenadas cartesianas nucleares de un sistema de coordenadas con origen en el centro de masas, donde estas derivadas (los elementos de la matriz hesiana; Sección 15.11) se evalúan en la geometría de equilibrio. Estas derivadas segundas se pueden evaluar analíticamente a partir de las funciones de onda SCF (y muchas otras funciones de onda), aunque su cálculo ab initio consume mucho tiempo. (3) Se forman las ***elementos de matriz de la constante de fuerza ponderada por la masa*** (o hesiana ponderado con la masa)

$$F_{ij} \equiv \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X_i \partial X_j} \right)_e \tag{15.75}$$

donde i y j van de 1 a $3N$, y m_i es la masa del átomo correspondiente a la coordenada X_i. (4) Se resuelve la siguiente serie de $3N$ ecuaciones lineales en las $3N$ incógnitas

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) l_{jk} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, 3N \tag{15.76}$$

En esta serie de ecuaciones, δ_{ij} es el delta de Kronecker, y λ_k y l_{jk} son parámetros desconocidos todavía, cuyo significado veremos brevemente. En orden a que esta serie de ecuaciones homogéneas tenga una solución no trivial, el determinante de los coeficientes debe anularse:

$$\det(F_{ij} - \delta_{ij}\lambda_k) = 0 \tag{15.77}$$

Este determinante es de orden $3N$ y, cuando lo desarrollamos, da un polinomio cuya potencia más elevada en λ_k es λ_k^{3N}, de manera que la ecuación determinantal (secular) tendrá $3N$ raíces (alguna de las cuales puede ser la misma) para λ_k. Las frecuencias vibracionales armónicas moleculares se calculan, entonces, a partir de

$$\nu_k = \lambda_k^{1/2}/2\pi$$

Seis de los valores λ_k obtenidos resolviendo (15.77) serán cero, dando lugar a seis frecuencias que valen cero, correspondientes a los tres grados de libertad translacional y a los tres grados de libertad rotacional de la molécula. (En la práctica, debido a que la geometría de equilibrio nunca se obtiene con precisión infinita, se pueden encontrar seis frecuencias vibracionales con valores próximos a cero: $|\nu_k|/c < 50cm^{-1}$.) Las $3N - 6$ frecuencias vibracionales restantes son las frecuencias vibracionales armónicas moleculares.

Nótese que un cálculo de frecuencias vibracionales debe ir precedido por una optimización de la geometría, usando el mismo método y base usada para el cálculo de las frecuencias. Las "frecuencias" calculadas en un punto que no es un punto estacionario no son verdaderas frecuencias vibracionales.

Una vez que las λ_k se han obtenido, resolvemos la serie de ecuaciones (15.76) $3N - 6$ veces, cada vez con un valor diferente de los λ_k no nulos, para obtener los números l_{jk}. La cantidad $m_s^{1/2} l_{jk}/m_j^{1/2} l_{sk}$ da la relación de la amplitud vibracional mecanoclásica de la coordenada X_j a la amplitud de X_s para el k-ésimo modo normal. Por ejemplo, para la molécula diatómica $^1H^{19}F$ solamente hay un modo normal ($k = 1$). Haciendo que las coordenadas $X_1, \ldots X_6$ que sean $x_H, y_H, z_H, x_F, y_F, z_F$, respectivamente, con origen en el centro de masas y el eje z pasando a través de los núcleos, se obtiene resolviendo (15.76) (Levine, *Molecular Spectroscopy*, Sección 6.2) que $l_{31}/l_{61} = -(m_F/m_H)^{1/2}$. Por tanto $m_6^{1/2} l_{31}/m_3^{1/2} l_{61} = -m_F/m_H$. Así, la amplitud vibracional (máximo desplazamiento con respecto al equilibrio) del núcleo de H en el HF, es 19

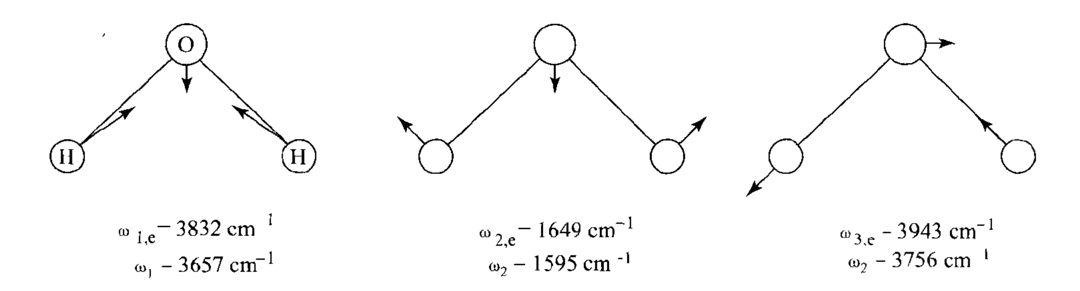


FIGURA 15.16 Modos normales del H_2O. Se dan las frecuencias de los modos armónicos (ω_e) y fundamental (ω)

veces la amplitud del núcleo de F, teniendo lugar el desplazamiento vibracional en direcciones opuestas. La Figura 15.16 muestra las formas de los modos normales de la molécula de agua.

En notación matricial, las ecuaciones (15.76) son $\mathbf{FL}^{(k)} = \lambda_k \mathbf{L}^{(k)}$, donde $\mathbf{F}$ tiene los elementos de matriz F_{ij} y $\mathbf{L}^{(k)}$ es un vector columna con elementos l_{jk}. Así las λ_k son valores propios de la matriz de constantes de fuerza ponderadas con la masa, y se obtienen mediante los métodos matriciales usuales (Sección 8.6)

La frecuencia de absorción de luz observada para la transición, en la que el número cuántico vibracional v_k pasa de 0 a 1 sin cambiar los otros números cuánticos vibracionales, recibe el nombre de ***frecuencia fundamental*** para el k-ésimo modo normal. Debido a la anarmonicidad vibracional, una frecuencia fundamental es más pequeña que la correspondiente frecuencia armónica [recuérdese la Ecuación (4.63) para las moléculas diatómicas]. Las frecuencias vibracionales se convierten en números de onda dividiendo por c [Ecuación (4.65)], y los números de onda se expresan, usualmente, en cm^{-1}. Los números de onda vibracionales fundamentales se representan habitualmente mediante ω. Los números de onda armónicos y fundamentales del H_2O en fase gaseosa se dan en la Figura 15.16. Los valores experimentales de las frecuencias vibracionales armónicas se calcularon a partir de las frecuencias fundamentales observadas, usando las constantes de anarmonicidad obtenidas a partir de análisis de espectros vibracionales infrarrojos y Raman. Para moléculas medias y grandes, a menudo solamente se conocen las frecuencias fundamentales. Para calcular E_{ZPE} a partir de $\frac{1}{2}\sum_k h\nu_k$, se obtuvieron resultados más precisos usando las frecuencias fundamentales que usando las armónicas, ya que las frecuencias fundamentales incorporan las correcciones de la anarmonicidad.

Las frecuencias vibracionales armónicas calculadas por el método de Hartree-Fock son, usualmente, varias unidades por ciento más elevadas que las frecuencias armónicas observadas. Por ejemplo los números de ondas armónicos HF/6-31G* para el H_2O son 4070, 1826 y 4188 cm^{-1}. Se pueden encontrar estimaciones bastante buenas de las frecuencias *fundamentales* experimentales, multiplicando las frecuencias *armónicas* SCF ab initio por un factor de escala empírico. Para los cálculos HF/6-31G*, el factor de escala vibracional es 0.895 [A.P. Scott y L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996); este trabajo da los factores de escala para muchos métodos y bases, incluyendo factores de escala separados para frecuencias vibracionales, energías del punto cero y propiedades termodinámicas]. El estudio de Scott-Radom obtuvo que con el factor de escala 0.895, un 84 % de las frecuencias fundamentales HF/6-31G* de una muestra de 122 moléculas estaban a un 6% del valor experimental, por lo que recomendaba esta base para los cálculos de las frecuencias vibracionales HF. Con un factor de escala del 0.895, las frecuencias fundamentales predichas por HF/6-31G* para el H_2O en fase gaseosa son 3643, 1634 y 3748 cm^{-1}, que concuerdan bien con las

fundamentales de la Figura 15.16.

15.14 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En esta sección, discutimos cómo se pueden calcular las propiedades termodinámicas en fase gaseosa a partir de cantidades moleculares como la energía electrónica, geometría de equilibrio y frecuencias vibracionales.

La energía de disociación del estado fundamental (total) de una molécula D_0 es la energía necesaria para disociar la molécula en su estado vibracional fundamental en átomos en sus estados fundamentales. D_0 difiere de la energía de disociación de equilibrio, D_e, en la energía vibracional del punto cero, E_{ZPE}:

$$D_0 = D_e - E_{\text{ZPE}} \approx D_e - \frac{1}{2}h \sum_{k-1}^{3N-6} \nu_k \qquad (15.78)$$

donde en E_{ZPE} se usan las frecuencias vibracionales fundamentales, más que las armónicas. Para calcular D_e, se calcula la energía electrónica molecular U_e para la geometría de equilibrio, se calcula la energía del estado fundamental de cada átomo de la molécula usando el mismo método y base usados en el cálculo molecular, y se toma la diferencia entre la energía atómica total y la molecular. Aún cuando la energía en el punto cero de un modo vibracional simple sea más bien pequeña, una molécula de tamaño medio o grande tiene muchos modos de vibración, y su E_{ZPE} es substancial. Por ejemplo, el 1,3-butadieno, $CH_2CHCHCH_2$, con 24 modos normales, tiene $E_{\text{ZPE}} = 2.2$ eV, que corresponde a 50 kcal/mol.

Recuérdese de la Sección 13.1, que $N_A D_0 = \Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$ para el proceso: molécula en fase gas $\rightarrow$ átomos en fase gas. Este proceso se llama *atomización* (at), y la ***energía de atomización*** en fase gas a 0 K es $\Delta U_{\text{at},0}^\circ = N_A D_0$.

Por ejemplo, para el H_2O, un cálculo HF/6-31G* de geometría optimizada da $U_e = -76.010746$ hartrees $= -76.010746\,E_{\text{h}}$. Haciendo el cálculo de la diferencia de energía implicada en las especies no singletes (la mayor parte de los átomos en el estado fundamental), usualmente se usa la energía UHF más que la ROHF (Sección 15.3). Las energías atómicas UHF/6-31G* del estado fundamental son $-0.498233E_{\text{h}}$ para el H, y $-74.783931E_{\text{h}}$ para el O. El valor predicho D_e es, entonces, $D_e/E_{\text{h}} = 2(-0.498233) + (-74.783931) - (-76.010746) = 0.23035$, y la Tabla A.2 da $D_e = 6.27$ eV. Los números de onda vibracionales fundamentales escalados HF/6-31G* del H_2O son (Sección 15.13) 3643, 1634 y 3748 cm^{-1}, lo que da $E_{\text{ZPE}} \approx 0.56$ eV y $D_0 = 5.71$ eV, que hay que comparar con el valor experimental de $D_0 = 9.51$ eV. Cuando se multiplica el valor $D_0 = 5.71$ eV por la constante de Avogadro, N_A da la energía de atomización predicha, $\Delta U_{\text{at},0}^\circ = 551$kJ/mol = 132 kcal/mol. Para comparar este valor predicho con el experimental, se consulta una tabla de datos termodinámicos. Las entalpías de formación en fase gaseosa $\Delta H_{f,0}^\circ = \Delta U_{f,0}^\circ$ a 0 K son 216.04 kJ/mol para H(g), 246.79 kJ/mol para O(g) y -238.92 kJ/mol para el H_2O(g) (*Chase* et al.). Estos datos dan la energía de atomización experimental como $\Delta U_{\text{at},0}^\circ = 917.79$kJ/mol = 219.4 kcal/mol. Los cálculos precisos de las energías de disociación requieren la inclusión de la correlación electrónica (*véase* Secciones 15.17-15.20).

Las entalpías de formación se usan más comúnmente que las energías de atomización, y se calculan realmente a partir de la energía de atomización predicha y de datos termodinámicos conocidos de los elementos. Para el H_2O(g), ΔH_f° es ΔH° para la reacción $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O(g)$. Usando el esquema reactantes $\rightarrow$ átomos $\rightarrow$ productos, podemos calcular ΔH° para la reacción de formación por substracción de la energía de atomización predicha teóricamente de los productos de las energías de atomización experimentales de los reactantes. Usando los datos del parágrafo precedente, tenemos como predicción HF/6-31G*: $\Delta H_{f,0}^\circ$ (H_2O(g)) = [2(216.04) + 246.79 − 551]

kJ/mol − 128 kJ/mol = 30.6 kcal/mol. El valor experimental es −238.9 kJ/mol = −57 kcal/mol. El error es, desde luego, el mismo que el error de la energía de atomización.

Hasta aquí, hemos trabajado a 0 K. Los valores a 298 K son más interesantes. La mecánica estadística (*véase* cualquier texto de química) da la contribución translacional a la energía interna molar de un gas ideal como $\frac{3}{2}RT$ para moléculas no lineales, la contribución rotacional como RT para moléculas lineales y $\frac{3}{2}RT$ para moléculas no lineales, y la contribución vibracional por una fórmula dada en el problema 15.35.(La contribución electrónica es despreciable a temperatura ambiente, excepto en unos pocos casos de moléculas en estados electrónicos excitados bajos.) Se obtiene que solamente los modos vibracionales con números de ondas por debajo de 900 cm^{-1} contribuyen significativamente a la energía interna vibracional a temperatura ambiente (Problema 15.35). Para H_2, O_2 y H_2O, que no tienen vibraciones de baja frecuencia, las contribuciones vibracionales a la energía interna son despreciables a temperatura ambiente. Para la reacción de formación $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, la energía interna molar del producto es $\frac{3}{2}RT + \frac{3}{2}RT = 3RT$ más alta a T que a 0 K, y la energía interna molar de los reactantes es $\frac{3}{2}RT + RT + \frac{1}{2}\frac{3}{2}RT + \frac{1}{2}RT = 3.75RT$ mayor a T que a 0. Además, la reacción de formación tiene un cambio neto de $-\frac{1}{2}$ moles de gas, y las relaciones $H = U + PV = U + nRT$ nos dicen que

$$\Delta H^\circ_{f,T} = \Delta U^\circ_{f,T} - \tfrac{1}{2}RT = \Delta U^\circ_{f,0} - 0.75RT - \tfrac{1}{2}RT = \Delta U^\circ_{f,0} - \tfrac{5}{4}RT = \Delta H^\circ_{f,0} - \tfrac{5}{4}RT$$

Así, el valor predicho de 30.6 kcal/mol para $\Delta H^\circ_{f,0}$ del $H_2O(g)$ corresponde al predicho de $\Delta H^\circ_{f,298}$ de 29.9 kcal/mol.

La mecánica estadística da la entropía molar de un gas ideal como la suma de las contribuciones translacional, rotacional, vibracional y electrónica. (*Véase*, por ejemplo, Levine, *Physical Chemistry*, Capítulo 22.) La contribución translacional depende solamente de la masa molar del gas. La contribución rotacional S_{rot} depende del número de simetría y de los momentos principales de inercia; estas cantidades se obtienen, realmente, a partir de la geometría de las moléculas. La contribución vibracional S_{vib} depende de las frecuencias vibracionales moleculares, que, usualmente, pueden calcularse con más precisión con la ayuda de un factor de escala. La contribución electrónica depende de la degeneración del estado electrónico fundamental y, en pocos casos, de las energías de los estados electrónicos excitados. Así, los cálculos químico cuánticos ab initio dan predicciones precisas de las entropías a temperatura ambiente en fase gaseosa para moléculas pequeñas.

Por ejemplo, East y Radom idearon un procedimiento llamado E1, que calcula S_{rot} a partir de la geometría MP2/6-31G* (Los cálculos MP2 se discutirán en la Sección 15.18), y S_{vib} a partir de las frecuencias vibracionales HF/6-31G* escaladas y la aproximación del oscilador armónico, excepto que las rotaciones internas con barreras menores que $1.4RT$ se tratan como rotaciones libres [A.L.L. East y L. Radom, *J. Chem. Phys.*,**106**, 6655 (1997)]. Para 19 moléculas pequeñas sin rotores internos, su procedimiento E1 dió unos valores de $S^\circ_{\text{m},298}$ en fase gaseosa, con una desviación absoluta media del experimento de solo 0.2 J/mol-K y una máxima desviación de 0.6 J/mol-K. El procedimiento E1 tuvo un error por encima de $1\frac{1}{2}$ J/mol-K para moléculas con rotor interno, y por encima de 2 J/mol-K para moléculas con dos rotores. Un procedimiento mejorado, llamado E2, reemplaza el potencial del oscilador armónico para los rotores internos por un potencial coseno calculado usando el método MP2, y una base grande y reduce el error a 1 J/mol-K para moléculas de un rotor.

A menudo existe interés por las diferencias de energía entre dos especies A y B, como es el caso de diferentes isómeros o diferentes confórmeros. La cantidad $N_A(U_{e,A} - U_{e,B})$ da la diferencia de energía interna molar a 0 K, despreciando las energías en el punto cero. La cantidad $N_A[(U_{e,A} + E_{\text{ZPE},A}) - (U_{e,B} + E_{\text{ZPE},B})]$ da la diferencia de energía interna molar a 0 K. Usualmente, diferentes confórmeros tiene similares energías vibracionales en el punto cero, de forma que la contribución de la energía en el punto cero a menudo se desprecia aquí. Las contribuciones translacional,

rotacional y vibracional se incluyen para obtener diferencias de energía a temperaturas superiores a 0 K. Por ejemplo, un cálculo ab initio de alto nivel que incluye la correlación electrónica obtuvo las siguientes diferencias de energía (y entalpía) entre los confórmeros gauche y anti del butano (g): 0.59 kcal/mol a 0 K despreciando la energía en el punto cero, 0.70 kcal/mol a 0 K incluyendo la energía en el punto cero, y 0.64 kcal/mol a 298 K, comparable con un valor experimental de 0.67 kcal/mol promediado en el intervalo de 220 a 298 K [G.D. Smith y R.L. Jaffe, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18718 (1996)].

15.15 PROGRAMAS DE QUÍMICA CUÁNTICA AB INITIO

En esta sección revisamos algunos de los paquetes de programas de química cuántica disponibles:

El programa *Gaussian* (www.gaussian.com/), del que existen varias versiones (*Gaussian 92, Gaussian 94, Gaussian 98, ...*), etiquetadas con el año de la versión, es un paquete de programas versátil, ampliamente usado, que incluye todos los métodos ab initio comunes, tales como Hartree-Fock, CI, MCSCF, funcional de la densidad, MP (Sección 15.18), o CC (Sección 15.19), y también incluye muchos métodos semiempíricos. *Gaussian 98* incluye los métodos de la mecánica molecular. *Gaussian* optimiza la geometría, calcula frecuencias vibracionales, propiedades termodinámicas y constantes de apantallamiento RMN, busca estados de transición, calcula MEP, e incluye los efectos del disolvente. *Gaussian* está disponible en versiones para supercomputador, estaciones de trabajo y computadores personales que trabajan bajo Windows. Una revisión de la literatura obtuvo que, en 1993, *Gaussian* fue, de lejos, el paquete de programas de química cuántica más ampliamente usado (D. Boyd en K. Lipkowitz y D. Boyd, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 6, Wiley, Capítulo 5).

GAMESS (sistema de estructura electrónica atómica y molecular general) es un programa ab initio con menos métodos de cálculo que el *Gaussian*, pero con la ventaja de ser libre. Trabaja sobre supercomputadores, estaciones de trabajo, Macintoshes y Windows PC, y en 1993 fue el segundo programa ab initio más ampliamente usado, según la anterior revisión. Para detalles, *véase* www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html o M.W. Schmidt et al., *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).

Q-Chem (ww.q-chem.com/), cuya primera versión data de 1997, es un paquete ab initio que permite cálculos de moléculas grandes (varios cientos de átomos) y puede hacer Hartree-Fock, MP2 y cálculos del funcional de la densidad. Incorpora métodos como CFMM y ONX para llevar a cabo un escalado lineal (Sección 15.5) para moléculas grandes.

Jaguar (www.psgvb.com/) es un programa rápido que usa el método pseudoespectral (Sección 15.5) y puede hacer cálculos HF, MP2, funcional de la densidad y GVB (Sección 15.25) [R.A. Friesner et al. *J. Phys. Chem., A*,**103**, 1913 (1999)].

El programa ACES II (www.qtp.ufl.edu/Aces2/) está diseñado para llevar a cabo cálculos CC y MP (Secciones 15.19 y 15.18).

Turbomole (tchibm8.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/TheoChem/) es un programa que usa totalmente la simetría molecular y trabaja en estaciones de trabajo y PC Intel, usando sistema operativo LINUX.

Molpro(www.tc.bham.ac.uk/molpro/) es un programa ab initio diseñado para cálculos de alta precisión en moléculas pequeñas, e incluye métodos de correlación de muchos electrones, entre ellos MCSCF y MR-CI.

CADPAC (paquete de derivadas analíticas de Cambridge, ket.ch.cam.ac.uk/) es un programa ab initio que contiene Hartree-Fock, funcional de la densidad y los métodos de correlación comúnmente usados.

Los programas siguientes tienen interfaces gráficas muy buenas:

SPARTAN (www.wavefun.com/) incluye métodos ab initio (Hartree-Fock y MP2), funcional de la densidad, semiempíricos y de mecánica molecular, tiene métodos de búsqueda de varias conformaciones, y trabaja sobre estaciones de trabajo. MacSPARTAN, MacSPARTAN Plus, PC SPARTAN, PC SPARTAN Plus y PC SPARTAN Pro son versiones pequeñas (métodos Hartree-Fock, semiempíricos, y de mecánica molecular; y para PC SPARTAN Pro, MP2 y métodos del funcional de la densidad) que trabajan sobre PC.

HyperChem (www.hyper.com/) incluye métodos Hartree-Fock, semiempíricos y de mecánica molecular, y trabaja sobre Windows PC y estaciones de trabajo.

Un estudio de tipo test de los cálculos ab initio *Gaussian 94* desde bajo hasta muy alto nivel [M.C. Nicklaus et al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **38**, 893 (1998)] obtuvo que un PC Pentium II con 400 Mhz usando el sistema operativo Linux, llevó a cabo los cálculos tan rápido como las estaciones de trabajo, y más rápido que los supercomputadores. La paradójicamente pobre rentabilidad de los supercomputadores fue parcial, porque un supercomputador lo comparten muchos usuarios.

15.16 REALIZACIÓN DE CÁLCULOS AB INITIO

En esta sección, discutimos algunas cuestiones prácticas sobre el uso de los cálculos ab initio.

Entrada (Input). La sección input de un cálculo especifica la molécula, el método de cálculo usado, la base, el tipo de cálculo (punto simple, optimización de geometría, frecuencia, etc., y una geometría molecular (que se usará para un cálculo de punto simple u optimizado en un cálculo de optimización). Por ejemplo, la Tabla 15.7 muestra la sección de entrada para una optimización de geometría del confórmero H eclipsando a O del acetaldehido, CH_3CHO (Fígura 15.17), usando el método Hartree-Fock con base 3-21G. La primera línea especifica el método Hartree-Fock restringido (podrían haberse usado las letras HF, en lugar de RHF) y la base 3-21G. La clave Opt requiere una optimización de la geometría. Si no estuviera presente la clave, se hubiera hecho un cálculo de punto simple. La segunda línea está en blanco. La tercera línea es una descripción del cálculo para información de los usuarios, y no afecta al cálculo. La cuarta línea está en blanco. El primer número de la quinta línea especifica la carga molecular, y el segundo número da la multiplicidad de espín $2S + 1$. Las siete líneas siguientes especifican la elección inicial para la geometría. La última línea del fichero de entrada está en blanco.

La geometría molecular elegida, en la Tabla 15.7, está especificada en coordenadas internas

TABLA 15.7 Entrada para la optimización de la geometría de CH_3CHO con *Gaussian*

```
# RHF/3-21G Opt

Optimización para acetaldehído (H eclipsando a O) HF/3-21 G

0     1
C1
C2        1    1.52
O3        1    1.22    2    120.0
H4        2    1.09    1    109.5    3      0.0
H5        2    1.09    1    109.5    3    120.0
H6        2    1.09    1    109.5    3   -120.0
H7        1    1.08    2    120.0    3    180.0
```

(distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) en un formato denominado de ***matriz Z***. Cada fila de la matriz Z especifica la situación de un átomo, relativa a los átomos especificados previamente. La primera columna de la matriz Z relaciona los átomos de la molécula. Los números 1 a 7 son opcionales, y se incluyen por conveniencia. El orden en que los átomos se sitúan en la lista de la primera columna se elige por el usuario. En cualquier fila dada (excepto la primera), la tercera columna de la matriz Z especifica la distancia (longitud de enlace) en angstroms (Å) entre el átomo de la primera columna y el átomo cuyo número de fila pone el usuario en la segunda columna. Por ejemplo, el 1.52 de la columna 3 de la fila 2 de la matriz Z especifica la distancia entre C2 y C1 como 1.52 Å, y el 1.09 de la columna 3 de la fila 5 especifica la distancia de H5 a C2 como 1.09 Å. (Las distancias y ángulos de enlace se eligieron como valores estándar: Sección 15.11 y Tabla 15.5.) En cualquier fila dada de la matriz Z (excepto la primera y segunda), la quinta columna especifica el ángulo, en grados, del enlace formado por los átomos de las columnas 1, 2 y 4 de una fila, con el vértice situado en el átomo de la columna 2. Por ejemplo, el 120.0 de la columna 5 de la fila 3, especifica el ángulo O3C1C2, y el 109.5 de la columna 5 y fila 4 especifica el ángulo H4C2C1. (*Gaussian* requiere que todas las distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros tengan un punto decimal.)

En cualquier fila dada (excepto la primera, segunda y tercera), la entrada de la columna 7 especifica el ángulo diedro para los cuatro átomos listados en las columnas 1, 2, 4 y 6, en ese mismo orden. Por ejemplo el 0.0 de la columna 7 y fila 4 especifica el ángulo diedro D(H4, C2, C1, O3). Para determinar este ángulo, dibujamos la proyección de Newman con la mitad de la distancia entre los dos átomos C2 y C1 perpendicular al plano del papel (Fígura 15.17). Esta figura muestra que H4 y O3 se eclipsan, con un ángulo diedro de 0°. Se necesita una rotación de 120° en el sentido de las agujas del reloj para girar el átomo H5 de modo que se sitúe enfrente del O3, de forma que la fila 5 tenga D(H5, C2, C1, O3) igual a 120°. Ya que se necesita una rotación en el sentido contrario a las agujas del reloj de 120° para girar H6 y situarlo frente a O3, la fila 6 tendrá D(H6, C2, C1, O3) igual a −120°. La fila 7 tiene D(H7, C1, C2, O3) = 180.0°. Éste es un ángulo diedro inusual en el que los átomos finales H7 y O3 están enlazados ambos al mismo átomo, C1. Esta situación podría haberse evitado poniendo un 4 en lugar de 3 en la columna 6, fila 7, pero en una molécula como $H_2C{=}O$ no se puede evitar un ángulo diedro con los dos átomos finales enlazados al mismo átomo.

Una matriz Z se construye fila a fila a partir de la geometría supuesta. La fila 1 contiene solamente un átomo. La fila 2 contiene una longitud de enlace, pero no un ángulo de enlace ni un ángulo diedro. La fila 4 y las siguientes filas contienen cada una una longitud de enlace, un ángulo de enlace y un ángulo diedro. Los números de átomos usados en una fila dada para especificar qué longitud de enlace, ángulo de enlace o ángulo diedro se definen, deben referirse todos a átomos

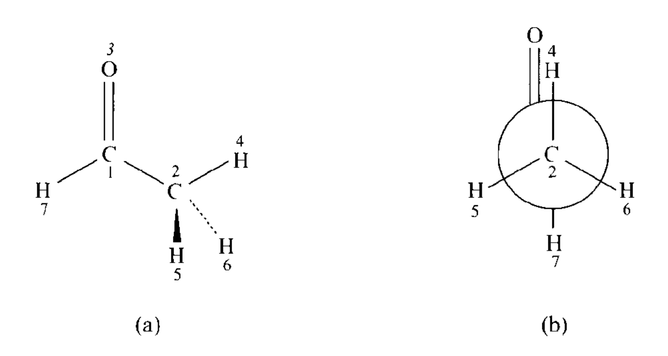


FIGURA 15.17 La conformación H eclipsando a O del CH_3CHO.

previamente especificados. Por ejemplo, en la fila 4 de la matriz Z de la Tabla 15.7, no podemos poner un 5 en la columna 4, ya que el átomo 5 no ha sido especificado todavía. Hay que ejercitarse para construir bien las matrices Z. El problema más duro es obtener los ángulos diedros correctos. Si la fila r de la matriz Z contiene los átomos r, i, k, d, en ese orden, entonces la última entrada de la fila r es el ángulo diedro D(r, i, k, d), cuyo valor se obtiene como sigue: dibujamos una proyección de Newman con el enlace entre i y k perpendicular al plano del papel; D(r, i, k, d) es el ángulo necesario para rotar, en el sentido de las agujas del reloj, el enlace a r hasta que coincida con el enlace a d.

Al especificar un ángulo de enlace θ en la matriz Z, el ángulo debe situarse en el intervalo $0 < \theta < 180°$. Para una molécula lineal, como el CO_2, el ángulo prohibido de 180° se evita del siguiente modo: se añade un átomo ficticio, que simbolizamos mediante X; una posición conveniente para X es 1.0 Å de C, con el enlace ficticio C$-$X perpendicular al eje molecular. El átomo X se ignora en el cálculo, y simplemente sirve como un punto de referencia en la matriz Z para definir los ángulos de enlace. Cuando tratemos con anillos, es una buena idea poner el átomo ficticio en el centro del anillo.

A veces se quiere mantener un parámetro geométrico (o más de uno) constante durante una optimización. Por ejemplo, para obtener la energía electrónica U en función del ángulo de torsión en el butano (Figura 15.13), haríamos varios cálculos, en cada uno de los cuales el ángulo diedro D(CCCC) se mantiene constante en un valor diferente, mientras se optimizan todas las demás coordenadas internas. El procedimiento para hacer esto en *Gaussian* se describe en el Problema 15.41.

En lugar de usar la matriz Z, se pueden especificar las posiciones nucleares usando coordenadas cartesianas para cada átomo. Por ejemplo, para el CO_2, si tomamos el eje z como eje molecular y elegimos la longitud de enlace de 1.22 Å, la especificación de la geometría es

```
C  0.0  0.0   0.0
O  0.0  0.0   1.22
O  0.0  0.0  -1.22
```

Para obtener las coordenadas cartesianas para moléculas complicadas, se puede usar un constructor de moléculas, como discutiremos en el siguiente parágrafo y al final de esta sección.

En lugar de usar la matriz Z o coordenadas cartesianas para introducir la geometría elegida, programas como SPARTAN e HyperChem tienen un constructor de moléculas que permite construir un modelo de bolas y varillas (o estructura de alambre o de malla espacial) de la molécula, en la pantalla. El modelo se construye a partir de fragmentos seleccionados por el usuario. Los posibles fragmentos son átomos, grupos, anillos y cosas así. El constructor usa longitudes y ángulos de enlace estándar, y permite ajustar los ángulos diedros para obtener el confórmero deseado; o bien se puede usar el ángulo diedro elegido por el constructor. Se puede interrogar al modelo para obtener las longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros, y se pueden obtener las coordenadas cartesianas de los átomos del modelo. Una vez que se ha construido el modelo, se elige en un menú la clase de cálculo que se desea.

El programa de demostración de uso libre ChemOffice Net (que se puede obtener en la dirección web www.camsoft.com/) permite construir moléculas que contengan un máximo de seis átomos que no sean hidrógenos, y efectúa una minimización de energía de mecánica molecular con ellos. Las coordenadas internas y las coordenadas cartesianas de los átomos se pueden obtener fácilmente antes y después de la minimización de la energía. Luego, esas coordenadas se pueden usar como entrada de un programa ab initio.

Clases de cálculos. A lo largo de este capítulo se han mencionado algunos tipos de cálculos: punto simple, optimización de geometría y cálculos de frecuencias (Secciones 15.11 y 15.13). En las

secciones siguientes se discutirán otros importantes tipos de cálculos (investigación de transiciones entre estados, seguimiento de caminos de reacción, y exploraciones de las PES en la Sección 15.26; inclusión de los efectos de la solvatación en la Sección 15.22).

Pese a que es deseable que la geometría molecular se optimice antes de que se calculen las propiedades moleculares, la optimización de la geometría ab initio es impracticable para moléculas grandes con poca simetría. Para moléculas grandes debemos contentarnos con cálculos ab inito de punto simple efectuados, bien para una geometría determinada experimentalmente, bien para una geometría optimizada usando métodos semiempíricos o de mecánica molecular. [Recuérdense los cálculos de punto simple HF/3-21G del monómero de la P53 para calcular el MEP (potencial electrostático molecular) para la estructura cristalográfica de Rayos X; Sección 15.5.] La optimización de la geometría en muchos de los métodos que incluyen la correlación electrónica está limitado a moléculas pequeñas que pueden optimizarse usando el método de Hartree-Fock. Ya que el método de Hartree-Fock da lugar a geometrías generalmente fiables, un procedimiento frecuente es optimizar la geometría con el método de Hartree-Fock y, luego, usar un método de correlación para hacer un cálculo de punto simple de la energía molecular a la geometría de Hartree-Fock.

La optimización de geometría se discutió en la Sección 15.11, donde se hizo notar que muchos procedimientos de optimización usados en los programas de química cuántica pueden converger en un punto estacionario que es un punto de silla, en lugar de en un mínimo. Para verificar que se ha encontrado un verdadero mínimo, se puede seguir la optimización de la geometría con un cálculo de frecuencias. Las $3N - 6$ frecuencias vibracionales calculadas deben ser reales para tener un mínimo. Un camino para evitar obtener un punto de silla en lugar de un mínimo es eliminar toda la simetría en la geometría de partida. Por ejemplo, para el NH_3, introduciríamos valores diferentes para cada longitud de enlace y diferentes valores para cada ángulo de enlace, y nos aseguraríamos de que no hubiera plano de simetría en la estructura de partida. (Recordemos que cuando cuatro átomos están en un mismo plano en la geometría de entrada, *Gaussian 94* converge en una geometría plana.) Eliminando la simetría se incrementa el tiempo necesario para la optimización de la geometría.

Como se ha hecho notar en la Sección 15.13, se debe hacer un cálculo de frecuencias en el mínimo de la PES, de forma que el cálculo de frecuencias irá precedido por una optimización de geometría que usa el mismo método y base que el cálculo de frecuencias. En la serie de programas *Gaussian*, la palabra clave Freq se usa para realizar un cálculo de frecuencias. El cálculo de frecuencias en el *Gaussian* puede hacerse en una ejecución del programa por separado de la optimización, usando como geometría de entrada la geometría optimizada producida en la ejecución de optimización precedente. Alternativamente, poniendo las dos palabras clave Opt y Freq en la línea de entrada que comienza con #, *Gaussian 94* ó *98* continuará automáticamente la optimización con un cálculo de frecuencias.

Salida. Consideremos ahora unos cuantos puntos acerca de la salida del cálculo realizado con *Gaussian*. Los detalles completos se dan en *Foresman y Frisch*, y en el manual en línea de *Gaussian* (www.gaussian.com). [Se pueden examinar las salidas de los cálculos *Gaussian* que existen como ficheros en la World Wide Web. Para hacer esto, introduzca la frase "Entering Gaussian"(teclear las comillas) en el buscador HotBot (www.hotbot.com) y obtendrá los enlaces a muchas salidas *Gaussian*. En 1999, había disponible en Internet una dirección que permitía a cualquiera llevar a cabo sin coste cálculos OM SCF *Gaussian 94* de punto simple, optimización de geometría y de frecuencias con una variedad de bases, en moléculas con hasta nueve átomos.]

El procedimiento por defecto de *Gaussian* no imprime la función de onda. La palabra clave Pop = Reg producirá los coeficientes de los desarrollos OM en términos de las funciones de base para los cinco OM ocupados más altos y los cinco virtuales más bajos. La palabra clave Pop = Full produce todos los OM.

En un cálculo de frecuencias. *Gaussian* lista las frecuencias armónicas (realmente los números de ondas) en orden de valores crecientes y en unidades de cm^{-1}. Las frecuencias imaginarias se relacionan primero, y van precedidas por un signo menos para indicar que son frecuencias imaginarias. También se relacionan las especies de simetría (Sección 15.2) y las coordenadas relativas de los desplazamientos para los modos normales correspondientes a cada frecuencia.

Constructores de modelos automáticos. Un programa ***constructor de modelos automático*** es aquél que, dada la estructura bidimensional de una molécula (los átomos y sus enganches enlazantes y especificaciones de relaciones estereoquímicas tales como cis o trans para cada doble enlace), intenta construir el confórmero tridimensional de más baja energía sin ninguna intervención del usuario. Algunos de dichos programas son CONCORD, CHEM-X, CONVERTER y CORINA. Tras una comparación de las estructuras tridimensionales producidas por estos y otros programas con 639 estructuras orgánicas conocidas con precisión, CORINA (de la palabra *coordinates*) dio los mejores resultados globales, con CONVERTER en segundo lugar [J. Gasteiger et al., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **36**, 1030 (1996); J. Sadowski, J. Gasteiger y G. Klebe, ibib.,**34**, 1000 (1994); K. Sadowski y J. Gasteiger, *Chem. Rev.*, **93**, 2567 (1993)]. En el 42% de las 639 estructuras, CORINA dio unas diferencias rms entre las coordenadas atómicas calculadas y experimentales de menos de 0.3 Å , y en el 50% de las estructuras, los ángulos diedros de CORINA tuvieron una desviación rms con respecto a los verdaderos valores de menos de 15°. CORINA usó longitudes y ángulos estándar, asignando los ángulos diedros para minimizar las repulsiones estéricas, y usó un pseudocampo de fuerzas tipo mecánica molecular simplificado para efectuar la optimización de la geometría para cada anillo en la molécula.

Se puede usar Internet para generar estructuras CORINA sin cargo. Hay que ir a www2.ccc.uni-erlangen.de/services/3d.html, donde se puede introducir la fórmula estructural de la molécula en la que estamos interesados como una cadena de caracteres SMILES. [SMILES es una forma de presentar una fórmula estructural mediante una cadena de caracteres unidimensional. Algunos ejemplos son CC=O para CH_3CHO (un signo igual denota un doble enlace y se omiten los hidrógenos en los compuestos orgánicos). CC(C)C para $(CH_3)_2CHCH_3$ y C1CCC1 para el ciclobutano (los números uno indican que los carbonos que les preceden están conectados entre sí). Se puede encontrar más información sobre SMILES haciendo click en el hiperenlace SMILES de la página empleada para la entrada de la cadena de caracteres SMILES, o en D. Weininger, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **28**, 31 (1988)]. Después de introducir la cadena de caracteres SMILES y el nombre de la molécula, hay que elegir la opción View (visualizar) estructura con un Applet (aplicación informática) Java, y hacer click en Submit para producir un modelo de la estructura CORINA en tres dimensiones que se puede girar. Para obtener las coordenadas cartesianas atómicas, hay que usar la opción de bajar la estructura a nuestro computador. Si posteriormente se abre el fichero salvado con un procesador de textos, se verán las coordenadas cartesianas de los núcleos.

Los que hacen diseño de drogas están muy interesados en la obtención de estructuras cuya forma se ajuste a una posición receptora objetivo y que tenga ciertas propiedades químicas deseadas que realzan el enlace con esa posición. Una forma de obtener tales estructuras es buscar en bases de datos de estructuras. La Cambridge Structural Database [www.ccdc.cam.ac.uk/; F.H. Allen et al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **31**, 187 (1991)] contiene más de 180000 estructuras determinadas por difracción de electrones y de rayos X de compuestos organometálicos y orgánicos relativamente pequeños, (normalmente de 20 a 60 átomos). Existen bases de datos que contienen cientos de miles, e incluso millones, de estructuras tridimensionales producidas por constructores atutomáticos de modelos, tales como CONCORD y CORINA. Para métodos de búsqueda en bases de datos estructurales con características deseadas, *véase Leach*, Capítulo 10; Y.C. Martín, M.G. Bures y P. Willett en K. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.)., *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1, VCH, Capítulo 6.

15.17 INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES

Las cuatro fuentes de error en los cálculos electrónicos moleculares ab initio son: (1) desprecio, o tratamiento incompleto, de la correlación electrónica; (2) falta de completitud de la base; (3) efectos relativistas; y (4) desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer. Las desviaciones de la aproximación de Born-Oppenheimer son, usualmente, despreciables para el estado fundamental de las moléculas. Los efectos relativistas se discutirán en la Sección 15.23. En cálculos de moléculas que no tienen átomos pesados, (1) y (2) son las fuentes principales de error.

Casi todos los métodos de cálculo desarrollan los OM en una base de funciones de un electrón. Las bases tienen un número finito de miembros, y son, por tanto, incompletas. La falta de completitud de las bases produce el ***error de truncamiento de la base.*** En los tratamientos de la correlación CI, usualmente se incluyen solamente CSF (funciones de configuración de estados) con excitaciones simple y doble; lo que falta para el full CI es lo que produce el error (1).

En las Secciones 15.17 a 15.20 se discuten las aproximaciones que permiten la correlación electrónica.

El CI se vio en la Sección 13.21. Recuérdese que en un cálculo CI, la función de onda se escribe como una combinación lineal de CSF, en la que cada CSF es una combinación lineal de uno o unos pocos determinantes de Slater y es función propia de los operadores de espín $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$, y satisface los requerimientos de simetría espacial de la molécula. (Alternativamente, la función de onda CI se puede expresar como la combinación lineal equivalente de determinantes de Slater. Cuando se hace esto, el número de determinantes de Slater es mayor que el número de CSF.) Para una molécula con n electrones y con número cuántico de espín $S = 0$, el número de CSF en un cálculo full CI (ignorando las restricciones de la simetría espacial) es (*Wilson*, página 199)

$$\frac{b!(b+1)!}{(\frac{1}{2}n)!(\frac{1}{2}n+1)!(b-\frac{1}{2}n)!(b-\frac{1}{2}n+1)!} \tag{15.79}$$

donde b es el número de funciones de base de un electrón, usado para expresar el OM. Para un cálculo full CI 6-31G** de una molécula pequeña CH_3OH, $b = 15 + 15 + 4(5) = 50$. Para $n = 18$ y $n = 50$, el número de CSF dado por (15.79) es 7.6×10^{17}, de forma que no es posible un cálculo full CI 6-31G** del CH_3OH. Por tanto, se podría pensar en probar con un cálculo full CI con base mínima STO-3G, que tiene $b = 5 + 5 + 4(1) = 14$ para el CH_3OH. Esto da nada más que 1.0×10^6 CSF. Este cálculo es factible, ya que se han hecho cálculos con 10^9 CSF [A.O. Mitrushenkov, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 559 (1994)], pero sería una pérdida de tiempo. La experiencia demuestra que en orden a obtener una porción substancial de la energía de correlación, se debe usar una base grande. Por ejemplo, para el H_2O, un cálculo full CI con una (relativamente pequeña) base DZ y 256473 CSF, da una energía de -76.158 hartrees, comparada con el límite de Hartree-Fock de -76.068 hartrees y la energía verdadera no relativista de -76.438 hartrees (Tabla 15.2), de forma que se ha obtenido solamente una porción, relativamente pequeña, de los -0.370 hartrees de la energía de correlación. La energía SCF obtenida con esta base DZ del H_2O es de -76.010 hartrees, y la diferencia de -0.148 hartrees entre esta energía SCF y la energía DZ full CI, se denomina ***energía de correlación de la base.*** Incluso para una base DZP, un cálculo full CI del H_2O da solamente -76.257 hartrees, todavía muy lejos de los -76.438 hartrees.

Los cálculos de correlación de alto nivel pueden usar bases que son triple zeta con dos series de funciones de polarización con diferentes exponentes orbitales añadidas a cada átomo; dicha serie se designa como TZ2P. Una base comúnmente usada en los cálculos de correlación electrónica es la serie 6-311G** para los átomos de la primera y segunda fila, que es simple zeta para el core y triple zeta para los OA de valencia, y contiene cinco funciones de polarización gausianas tipo d en cada átomo que no sea hidrógeno y tres funciones de polarización tipo p en cada átomo de hidrógeno. La serie 6-311G** no se puede considerar realmente que sea una base grande, Un ejemplo de base

grande para cálculos de correlación es la serie 6-311++G($3df, 3pd$); los signos más indican funciones difusas (Sección 15.4) sobre todos los átomos; las letras entre paréntesis indican que se añaden tres series de funciones de polarización gausianas tipo d (cada una con un exponente orbital diferente) a cada átomo que no sea hidrógeno (dando quince funciones d sobre los no hidrógenos), se añaden una serie de siete gausianas tipo f a cada átomo que no sea hidrógeno, y se añaden tres serie de gausianas tipo p y una serie de gasusianas tipo d a cada hidrógeno.

Ya que el full CI (FCI) es imposible, excepto para moléculas pequeñas y bases pequeñas, se puede recurrir a un CI ***limitado***, cuya forma más común es el CI-SD (Sección 13.21). Además, se usa a menudo la aproximación del ***core-congelado***(FC); aquí no se incluyen las excitaciones de los OM de la capa interna (core) de la molécula. La contribución de tales excitaciones no es pequeña, pero su contribución cambia muy poco con el cambio del entorno.

En unos cálculos de unas cuantas moléculas de 10 electrones, el CI-SD dió cerca del 94% de la energía de correlación de la base [R.J. Harrison y N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 386 (1983)]. Este resultado parece que podría generar optimismo en relación con este método, pero el CI-SD tiene serios inconvenientes. Los cálculos en un sistema modelo simple [F. Sasaki, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **11**, 125 (1977)] indican que el porcentaje de la energía de correlación de la base obtenida por CI-SD disminuye conforme el tamaño de la molécula aumenta. Para moléculas que contienen átomos de la primera fila, se estima que CI-SD da de un 82% a un 90% de la energía de correlación en moléculas de 20 electrones, de un 68% a un 78% de la energía de correlación en moléculas de 50 electrones, y de un 55% a un 67% para moléculas de 100 electrones (Problema 15.50).

Un defecto relacionado es que los cálculos CI-SD no son consistentes con el tamaño de la base. Un método mecanocuántico ***consecuente con dicho tamaño*** es aquél para el que la energía y, por tanto, el error en la energía de un cálculo, crece en proporción al tamaño de la molécula. La consistencia con el tamaño es importante cuando se comparan cálculos de moléculas de tamaños substancialmente diferentes, como, por ejemplo, en cálculos del cambio de energía en la reacción de disociación A $\rightarrow$ B + C. Un caso especial de consistencia con el tamaño es la *consistencia con el tamaño para sistemas infinitamente separados*, que significa que el método da la energía de un sistema de dos o más moléculas separadas infinitamente como igual a la suma de las energías de las moléculas individuales.

Para ver que el CI-SD no es consistente con el tamaño, consideremos dos átomos de helio infinitamente separados, He_a y He_b. Si efectuamos un cálculo CI-SD del He_a usando una base completa, obtenemos la energía exacta E_a del He_a, ya que el CI-SD es lo mismo que un full CI para este átomo de dos electrones. Hacemos lo mismo con el He_b. Ahora consideremos un cálculo CI-SD con una base completa para el sistema compuesto por He_a y He_b infinitamente separados. Este sistema compuesto tiene cuatro electrones, de forma que un cálculo CI-SD no es equivalente a un cálculo full CI, y el cálculo CI-SD dará una energía más alta que la energía exacta, $E_a + E_b$, del sistema compuesto. Por tanto, el CI-SD no es consistente con el tamaño.

El full CI es consistente con el tamaño, como lo eran los cálculos OM SCF. Debido a que la función de onda CI-SD es una función de variación, el teorema de variaciones nos asegura que la energía CI-SD no puede se menor que la verdadera energía. El método CI-SD se dice, por tanto, que es ***variacional.***

La teoría indica que, después de las dobles excitaciones, las excitaciones cuádruples son las siguientes en importancia. Los cálculos en algunas moléculas de 10 electrones obtuvieron que el método CI incluyendo simple, doble, triple y cuádruple excitaciones (CI-SDTQ), dio sobre un 99% de la energía de correlación de la base (*Harrison y Handy*, op. cit.). Para moléculas que contienen solamente átomos de la primera fila, el CI-SDTQ se estima que da los siguientes porcentajes de la energía de correlación de la base: 98% a 99% para moléculas de 20 electrones, 90% a 96% para moléculas de 50 electrones, y 80% a 90% para moléculas de 100 electrones (*Sasaki*, op. cit.)

Suponiendo que nos limitamos a moléculas con no más de aproximadamente 50 electrones, el CI-SDTQ se aproximará razonablemente al full CI y, por tanto, será aproximadamente consistente con el tamaño. Sin embargo, los cálculos CI-SDTQ con bases suficientemente grandes como para dar buenos resultados para la energía de correlación, implican demasiadas CSF para resultar prácticos.

Una fórmula aproximada debida a Davidson [S.R. Langhoff y E. R. Davidson *Int. J. Quantum Chem.*, **8**, 61 (1974)] se usa ampliamente para estimar la contribución a la energía ΔE_Q debida a las excitaciones cuádruples:

$$\Delta E_{\mathrm{Q}} \approx (1 - a_0^2)(E_{\mathrm{CI-SD}} - E_{\mathrm{SCF}}) \tag{15.80}$$

donde a_0 es el coeficiente de la función SCF Φ_0 en el desarrollo CI normalizado, $\psi = \sum_i a_i \Phi_i$, y $E_{\mathrm{CI-SD}}$ y E_{SCF} son las energías CI-SD y SCF calculadas con la base. Por ejemplo, un cálculo DZ del H_2O dio (en unidades atómicas) para la geometría de equilibrio: $E_{\mathrm{SCF}} = -76.009838$, $E_{\mathrm{CI-SD}} = -76.150015$, y $a_0 = 0.97874$; de (15.80) obtenemos $\Delta E_Q \approx -0.005897$, que cuando se suma a $E_{\mathrm{CI-SD}}$, da -76.155912; este resultado está razonablemente próximo al resultado del DZ CI-SDTQ de -76.157603 (la contribución de las triples excitaciones es pequeña).

El uso de la corrección de Davidson reduce el error de consistencia con el tamaño. Por ejemplo, los cálculos CI-SD/DZP para dos moléculas de H_2O separadas 500 Å, una distancia a la que su energía de interacción es totalmente despreciable, obtuvieron que la energía CI-SD de este sistema excedió dos veces la energía CI-SD de una molécula de H_2O en 12.3 kcal/mol, que es el error de la consistencia con el tamaño; la corrección de Davidson redujo este error a 3.8 kcal/mol [M.J. Frisch et al., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2279 (1986)].

En la notación CI-SD/DZP, el método usado precede a la barra, y la designación de la base sigue a la barra. Para el método OM SCF, se usa a menudo la abreviatura HF (de Hartree-Fock), sin implicar que se haya alcanzado la energía límite de Hartree-Fock. Así, HF/3-21G significa un cálculo OM SCF con la base 3-21G.

Los cálculos CISD de propiedades moleculares a menudo no dan resultados de alta precisión. Por ejemplo, en una comparación de las propiedades moleculares calculadas mediante varios métodos de correlación, el método CISD dio los resultados más pobres de todos los métodos de correlación estudiados [T. Helgaker et al., *J. Chem. Phys.*, **106**, 6430 (1997)]. Resultados CI altamente precisos requieren un cálculo CISDTQ, que es generalmente impracticable.

La Tabla 15.8 relaciona algunos cálculos del H_2O que incluyen correlación electrónica. Los métodos usados en estos cálculos se discuten en las Secciones 15.17 a 15.20. Todos los cálculos relacionados son cálculos no relativistas de núcleos fijos. Los cálculos BLYP/UCC y B3PW91/UCC dan energías por debajo de -76.438, que es la energía verdadera no relativista. Estos dos cálculos son cálculos del funcional de la densidad, y no son variacionales. El cálculo variacional de energía más baja es el cálculo MRCI, que da un 97% de la energía de correlación.

El cálculo FN-DQMC de la tabla usa el *método de difusión cuántica de Monte Carlo*. Un método cuántico de Monte Carlo (QMC) usa un proceso al azar para resolver la ecuación de Schrödinger. Existen muchos métodos QMC, pero el método de difusión QMC (DQMC) es el más comúnmente usado. Definiendo la variable de tiempo imaginario $\tau \equiv it/\hbar$, se obtiene (Problema 15.52) que en el límite $\tau \to \infty$, la función de estado dependiente del tiempo Ψ (no se cuestiona que su forma Ψ_0 corresponde a $\tau = 0$, suponiendo que Ψ_0 incluye algo de mezcla del estado fundamental) llega a ser proporcional a la función de de onda del estado estacionario fundamental, ψ_{fun}. Además, la ecuación para $\partial\Psi/\partial\tau$ tiene la misma forma que la segunda ley de Fick para la difusión de una substancia en el espacio tridimensional (donde n es el número de electrones) con un término añadido, correspondiente a la substancia que sufre una reacción de primer orden, así como una difusión. Se simulan los procesos de difusión y de reacción en un computador, partiendo de un gran número de partículas (llamadas paseantes) distribuidas en la región cercana a los núcleos. Se elige un tamaño de paso $\delta\tau$ y para cada incremento en τ, las partículas sufren cambios al azar en las coordenadas, de

TABLA 15.8 Cálculos para H_2O que incluyen correlación[a]

Referencia[b]	Método/Base	Energía/E_h	μ/D	θ	R_{OH}/Å
Scheiner et al.	SVWN-6-31G**	−75.852	2.08	103.8°	0.973
Scheiner et al.	SVWN/UCC[c]	−75.907	1.86	104.9°	0.971
Harrison, Handy	CISD/DZ	−76.150			
Harrison, Handy	FCI/DZ	−76.158			
Frisch et al.	MP2/6-31G*	−76.199	2.20	104.0°	0.969
Gauss, Cremer	MP3/6-31G*	−76.205	2.19	104.2°	0.967
Frisch et al.	MP2/6-31G**	−76.219	2.11		0.961
Frisch et al.	MP2/DZP	−76.257	2.16	104.5°	0.962
Scuseria, Schaefer	CISD/DZP	−76.258	2.14	104.9°	0.958
Scuseria, Schaefer	CCSD/DZP	−76.266	2.14	104.6°	0.962
Trucks et al.	MP4/DZP	−76.268	2.13	104.5°	0.962
Scuseria, Schaefer	CISDTQ/DZP	−76.270	2.13	104.5°	0.963
Schaefer et al.	CISD/TZ2P	−76.312	1.94	104.9°	0.952
Schaefer et al.	CCSD/TZ2P	−76.323	1.93	104.7°	0.956
Schaefer et al.	CCSD(T)/TZ2P	−76.329	1.92	104.4°	0.958
Kim et al.	CISD/($13s\dots 2d$)[d]	−76.382		104.8°	0.952
Kim et al.	MP2/($13s\dots 2d$)	−76.391		104.2°	0.959
Scheiner et al.	B3PW91/6-31G**	−76.394	2.06	104.1°	0.962
Kim et al.	CCSD/($13s\dots 2d$)	−76.396		104.4°	0.956
Scheiner et al.	BLYP/6-31G**	−76.397	1.98	103.0°	0.976
Kim et al.	QCISD(T)/($13s\dots 2d$)	−76.405		104.2°	0.959
Kim et al.	CCSD(T)/($13s\dots 2d$)	−76.406		104.1°	0.959
Kim et al.	MP4/($13s\dots 2d$)	−76.407		104.1°	0.960
Lüchow et al.	FN-DQMC	−76.421			
Lüchow et al.	MRCISD/aug-cc-pCV5Z	−76.427			
Scheiner et al.	B3PW91/UCC	−76.440	1.85	104.8°	0.960
Scheiner et al.	BLYP/UCC	−76.451	1.80	104.5°	0.972
Energía no relativista de núcleos fijos		−76.438			
Valores experimentales		−76.480	1.85	104.5°	0.958

[a] *Véase* nota al pie de la Tabla 15.2 de la Sección 15.6
[b] A. C. Scheiner, J. Baker, y J. W. Andzelm, *J. Comput. Chem.* **18**, 775 (1997), Material Suplementario; R.J. Harrison y N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **95**, 386 (1983); M. J. Frisch et al., *J. Chem. Phys.* **84**, 2279 (1986); J. Gauss y D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.*, **138**, 131 (1987); M. J. Frisch et al., op. cit. y M. J. Frisch et al., *J. Phys. Lett.* **89**, 3664 (1985); G. E. Scuseria y H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 23 (1988); G. W. Trucks et al., *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 490 (1988); H. F. Schaefer, III, et al., en *Yarkony*, Capítulo 1; J. Kim et al., *J.Chem. Phys.*, **102**, 310 (1995); A. Lüchow, J. B. Anderson, y D. Feller, *J. Chem. Phys.*, **106**, 7706 (1997)
[c] UCC es una versión no contraida de la base aug-cc-pVTZ
[d] ($13s\dots 2d$) es una base no contraida ($13s8p4d2f/8s4p2d$), con 131 funciones

forma que la probabilidad para cada cambio de tamaño particular, Δx, para cada coordenada, se toma proporcional a la probabilidad de que la partícula que se difunde sufra un desplazamiento de Δx en la dirección dada en un tiempo $\Delta\tau$; también, en cada paso $\Delta\tau$, cada partícula tiene probabilidad de

desaparecer o dar origen a un segunda partícula, correspondiente al término de la reacción de primer orden. Finalmente, la distribución de los paseantes en el espacio tridimensional será proporcional a la función de onda del estado fundamental, suponiendo que dispone del permiso apropiado del principio de Pauli.

Debido al requerimiento de antisimetría del principio de Pauli, la función de onda del estado fundamental tiene superficies nodales en el espacio $3n$-dimensional, y para asegurar que los paseantes convergen en la función de onda del estado fundamental, se deben conocer las posiciones de esos nodos y se deben eliminar cualesquiera paseantes que en la simulación crucen la superficie nodal. En el método de los nodos fijos (FN) DQMC, los nodos se fijan en las posiciones de los nodos, en una función de onda aproximada conocida para el sistema, como las obtenidas con cálculos Hartree-Fock con bases grandes. Esta aproximación introduce algún error, pero los cálculos FN-DQMC son variacionales. (En la práctica, la precisión de los cálculos FN-DQMC se mejoran con un procedimiento llamado muestreo de importancia. Aquí, en lugar de simular la evolución de Ψ con τ, se simula la evolución de f, donde $f \equiv \Psi\psi_{pr}$, donde ψ_{pr} es una función de variación de prueba, de precisión conocida, para el estado fundamental.)

Los métodos QMC han dado resultados muy precisos en algunos cálculos en sistemas pequeños, pero el método puede requerir tiempos de cálculo muy grandes, y no se ha encontrado todavía un método eficiente para permitir la optimización de la geometría en un cálculo QMC. Para más información sobre DQMC, *véanse* los Problemas 15.52 y 15.53, y J. B. Anderson, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 85 (1995); K. Raghavachari y J.B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12960 (1966).

Para acelerar la convergencia de los cálculos CI, se usa a menudo el CI multireferencia (Sección 13.21). Ya que los cálculos CI-SD multireferencia incluyen las excitaciones de cuadrupolo más importantes, tales cálculos reducen substancialmente la falta de consistencia con el tamaño de los cálculos CI-SD.

Otra vía para acelerar la convergencia es usar en las CSF los OM SCF localizados (Sección 15.9) en lugar de los OM SCF canónicos. Los cálculos CI del 1,3-butadieno usando el método de *correlación localizada* mostró un aumento de la velocidad en un factor entre 20 y 40, ya que precisa incluir pocas CSF [S.Saebø y P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 13 (1985)].

Debido a la lenta convergencia, falta de consistencia con el tamaño y resultados decepcionantes de los cálculos CISD, los cálculos CI han perdido su primitiva dominancia en los cálculos de correlación, y se han desarrollado varios otros métodos de correlación (Secciónes 15.18-15.20). Sin embargo, se usan ampliamente los cálculos CI multireferencia (MRCI) para explorar superficies de energía potencial [por ejemplo, para estudiar las reacciones químicas (Sección 15.26)].

Los métodos simple CI. El método simple CI (CIS) (también llamado aproximación Tamm-Dancoff) es un procedimiento computacionalmente simple, ampliamente usado para tratar estados excitados [J.B. Foresman, M. Head-Gordon, J.A. Pople y M. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **96**, 135 (1992)].

Las funciones de onda CIS de varios de los estados excitados más bajos de una molécula se calculan del siguiente modo. Se elige una geometría molecular fija. Ésta es, típicamente, la geometría optimizada del estado fundamental, obtenida usando un método y base conocidos para obtener geometrías precisas del estado fundamental (o podría ser la geometría experimental del estado fundamental). Se usa una base que incluya funciones difusas para calcular la función de onda del estado fundamental OM SCF como un determinante simple, Φ_0, para la geometría elegida. Este cálculo también da lugar a una serie de orbitales desocupados (virtuales), cuyo número depende del tamaño de la base usada. Sea ψ_i^a un determinante de Slater monoexcitado en el que el espín orbital ocupado i en Φ_0 se reemplaza por el espín orbital virtual a. Una forma de función de variación lineal, $\psi_{\text{CIS}} = \sum_a \sum_i c_{ia}\psi_i^a$, donde las sumas se extienden a todos los espín orbitales ocupados y virtuales y c_{ia} es un coeficiente variacional. Las ecuaciones del método de variación lineal (Secciones 8.5 y 8.5) se usan para obtener las raíces más bajas de la ecuación secular (donde

se usa el Hamiltoniano electrónico para evaluar los elementos de matriz correspondientes a la geometría del estado fundamental elegida) y obtener los coeficientes que acompañan a cada raíz. Cada una de estas raíces es una aproximación a la energía de un estado electrónico excitado para la geometría molecular fija que se eligió para el cálculo.

Cuando ocurre una transición electrónica desde el estado electrónico fundamental a uno excitado, el que la masa de los núcleos sea mucho mayor que la de los electrones significa que el estado excitado tiene una probabilidad muy elevada de que se produzca en la geometría próxima a la geometría de equilibrio del estado electrónico fundamental (principio de Franck Condon), aún cuando esta geometría no sea muy parecida a la geometría de equilibrio del estado excitado. De esta forma, el estado excitado se produce en un elevado nivel vibracional. Por tanto, la frecuencia de intensidad máxima observada en el espectro de absorción electrónica, $\nu_{\text{máx}}$, corresponde a la ausencia de cambios en la geometría. El cambio de energía $h\nu_{\text{máx}}$ se denomina ***energía de excitación vertical.*** La predicción CIS de la energía de excitación vertical se obtiene tomando la diferencia entre la energía del estado excitado, obtenida como una raíz de la ecuación secular, y la energía del estado fundamental, obtenida a partir de Φ_0. Las predicciones CIS de las energías de excitación vertical son correctas semicuantitativamente, pero no muy precisas. Los errores de ejecución de los programas están en torno a 1 eV, en una cantidad cuyo rango es, normalmente, de 3 a 10 eV.

Nótese que la forma de una función de onda CIS difiere de la de una función de onda CI ordinaria. En una función de onda CI ordinaria, la función de referencia (la función SCF para el estado de interés) aporta la mayor contribución. En el método CIS para un estado excitado, la función de referencia es la función de onda SCF para el estado fundamental, y esta función de referencia no aparece en la función de onda CIS. (Esto hace que la función de onda CIS sea ortogonal a la función de onda del estado fundamental, lo cual es deseable, puesto que se evita tener un "colapso" en el cálculo de variaciones del estado fundamental). La función de onda CIS incluye solamente una modesta cantidad de correlación electrónica.

15.18 TEORÍA DE PERTURBACIONES DE MØLLER-PLESSET (MP)

Los físicos y los químicos han desarrollado varios métodos de la teoría de perturbaciones para tratar con sistemas de muchas partículas, que interactúan (nucleones en un núcleo, átomos en un sólido, o electrones en un átomo o molécula), y estos métodos constituyen la ***teoría de perturbaciones de muchos cuerpos*** (MBPT). En 1934, Møller y Plesset propusieron un tratamiento de perturbaciones de átomos y moléculas en el que la función de onda sin perturbar es la función de Hartree-Fock; esta forma de MBPT se llama ***teoría de perturbaciones de Møller-Plesset*** (MP). Las aplicaciones moleculares reales de la teoría de perturbaciones MP no comenzaron hasta 1975 con el trabajo de Pople y colaboradores y Bartlett y colaboradores [R.J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*,**32**, 359 (1981); *Hehre* et al.].

El tratamiento de esta sección se restringirá a moléculas de capa cerrada en el estado fundamental. También, el desarrollo usará espín orbitales u_i más que orbitales espaciales ϕ_i. Para espín orbitales, las ecuaciones Hartree-Fock (13.148) y (13.149) para el electrón m en una molécula de n electrones tiene la forma (*Szabo y Ostlund*, Sección 3.1)

$$\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m) \tag{15.81}$$

$$\hat{f}(m) \equiv -\tfrac{1}{2}\nabla_m^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{m\alpha}} + \sum_{j=1}^{n}[\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \tag{15.82}$$

donde $\hat{j}_j(m)$ y $\hat{k}_j(m)$ se definen mediante ecuaciones como (13.151) y (13.152), con los orbitales espaciales reemplazados por espín orbitales y las integrales sobre las coordenadas espaciales de un

electrón reemplazadas por la integración sobre las coordenadas espaciales y por la suma para las coordenadas de espín del electrón.

El Hamiltoniano sin perturbar MP se toma como la suma de los operadores de Fock de un electrón $\hat{f}(m)$ en (15.81):

$$\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m) \tag{15.83}$$

La función de onda Hartree-Fock del estado fundamental, Φ_0 es un determinante de Slater $|u_1 u_2 \ldots u_m|$ de espín orbitales. Este determinante de Slater es un producto antisimetrizado de espín orbitales [como ejemplo, *véase* la Ecuación (10.36)] y, cuando se desarrolla, es la suma de $n!$ términos, donde cada término incluye una permutación diferente de los electrones en los espín orbitales. Cada término del desarrollo de Φ_0 es una función propia del $\hat{H}^0$ MP; por ejemplo, para un sistema de cuatro electrones, la aplicación de $\hat{H}^0$ a un término típico del desarrollo Φ_0 da

$$[\hat{f}(1) + \hat{f}(2) + \hat{f}(3) + \hat{f}(4)]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1) = (\varepsilon_4 + \varepsilon_2 + \varepsilon_1 + \varepsilon_3]u_1(3)u_2(2)u_3(4)u_4(1)$$

donde se ha usado $\hat{f}(m)u_i(m) = \varepsilon_i u_i(m)$ [Ecuación 15.81)]. De forma similar, cada uno de los demás términos del desarrollo de $|u_1 u_2 u_3 u_4|$ es una función propia de $\hat{H}^0$ con el mismo valor propio $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4$. Ya que Φ_0 es una combinación lineal de estos $n!$ términos, Φ_0 es una función propia de $\hat{H}^0$, con este valor propio:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^{n} \varepsilon_m \right) \Phi_0 \tag{15.84}$$

Las funciones propias del Hamiltoniano sin perturbar $\hat{H}^0$ son las funciones de onda de orden cero (sin perturbar) [Ecuación (9.2)], de forma que la función Hartree-Fock del estado fundamental Φ_0 es una de las funciones de onda de orden cero. ¿Cuáles son las otras funciones propias de $\hat{H}^0$? El operador Hermítico $\hat{f}(m)$ tiene una serie completa de funciones propias; estas funciones propias son todos los posibles espín orbitales de la molécula; los n espín orbitales de más baja energía están ocupados, y hay un número infinito de orbitales desocupados (virtuales). El operador $\hat{H}^0 \equiv \sum_{m=1}^{n} \hat{f}(m)$ es la suma de los operadores $\hat{f}(m)$, y de esta forma, las funciones propias de $\hat{H}^0$ son todos los posibles productos de cualesquiera n espín orbitales. Sin embargo, las funciones de onda deben ser antisimétricas, de forma que debemos antisimetrizar esas funciones de onda de orden cero formando determinantes de Slater. Así, las funciones de onda de orden cero son todos los posibles determinantes de Slater formados usando cualesquiera n del infinito número de posibles espín orbitales. (Desde luego, los n espín orbitales elegidos deben ser diferentes, o el determinante de Slater se anulará.)

La perturbación $\hat{H}'$ es la diferencia entre el Hamiltoniano electrónico molecular verdadero $\hat{H}$, y $\hat{H}^0$; $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$. Usando (15.10) para $\hat{H}$ y (15.83) y (15.82) para $\hat{H}^0$, obtenemos (Problema 15.54)

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0 = \sum_{l} \sum_{m>l} \frac{1}{r_{lm}} - \sum_{m=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} [\hat{j}_j(m) - \hat{k}_j(m)] \tag{15.85}$$

La perturbación $\hat{H}'$ es la diferencia entre las repulsiones electrónicas verdaderas y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock (que es un potencial promedio).

La corrección de primer orden MP $E_0^{(1)}$ a la energía del estado fundamental es [Ecuación (9.22)] $E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}' | \psi_0^{(0)} \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$, ya que $\psi_0^{(0)} = \Phi_0$. El subíndice 0 denota el estado fundamental. Tenemos

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \langle \psi_0^{(0)} | \hat{H}^0 | \psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{H}' \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$$

Pero $\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0^{(0)} \rangle$ es la integral variacional para la función de onda Hartree-Fock Φ_0, y, por tanto, es igual a la energía Hartree-Fock E_{HF}. Por tanto (recuérdese el comienzo de la Sección 9.4),

$$E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = E_{\text{HF}}$$

Nótese en (15.84) que la función propia de orden cero de $\hat{H}^0$ (sin perturbar), Φ_0, tiene el valor propio $\sum_{m=1}^{n} \varepsilon_m$. Por tanto [Ecuación (9.2)], $E_0^{(0)} = \sum_{m=1}^{n} \varepsilon_m$.

Para mejorar la energía Hartree-Fock, debemos obtener la corrección de segundo orden de la energía $E_0^{(2)}$. A partir de (9.35),

$$E_0^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_s^{(0)}} \tag{15.86}$$

Vemos que las funciones sin perturbar $\psi_s^{(0)}$ son todos los posibles determinantes de Slater formados a partir de n diferentes espín orbitales. Denotemos por $i, j, k, l, \ldots$ los espín orbitales ocupados en la función Hartree-Fock del estado fundamental Φ_0, y denotemos mediante $a, b, c, d, \ldots$ los espín orbitales desocupados (virtuales). Cada función de onda sin perturbar se puede clasificar por el número de espín orbitales virtuales que contiene; este número se denomina ***nivel de excitación***. Denotemos por Φ_i^a el determinante monoexcitado, que difiere de Φ_0 solamente en la substitución de u_i por el espín orbital virtual u_a. Denotamos por Φ_{ij}^{ab} el determinante doblemente excitado formado a partir de Φ_0 substituyendo u_i y u_j por u_b; y así sucesivamente.

Consideremos los elementos de matriz $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ en (15.86), donde Φ_0 es un determinante simple de capa cerrada. Se obtiene (*Szabo y Ostlund*, Sección 6.5) que esta integral se anula para todas las monoexcitaciones $\psi_s^{(0)}$; esto es, $\langle \Phi_i^a | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = 0$, para todo i y a. También, $\langle \psi_s^{(0)} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle$ se anula para todas las $\psi_s^{(0)}$ cuyo nivel de excitación es tres o mayor. Esto deriva de las reglas de Condon-Slater (Tabla 11.3). Por tanto, necesitamos considerar solamente excitaciones dobles $\psi_s^{(0)}$ para obtener $E_0^{(0)}$. También, al aplicar el mismo razonamiento a (9.27), se muestra que $\psi_0^{(1)}$, la corrección de primer orden a la función de onda, solamente contiene excitaciones dobles $\psi_s^{(0)}$.

La función doblemente excitada Φ_{ij}^{ab} es una función propia de $\hat{H}^{(0)} = \sum_m \hat{f}(m)$ con un valor propio que difiere del valor propio de Φ_0 solamente en la substitución de ε_i por ε_a y la de ε_j por ε_b. Por tanto, en (15.86), $E_0^{(0)} - E_s^{(0)} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$ para $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$. Usando (15.85) para $\hat{H}'$ y las reglas de Condon-Slater, es posible evaluar las integrales que incluyen a Φ_{ij}^{ab}; se obtiene (Problema 15.55)

$$E_0^{(2)} = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^{n} \sum_{j=1}^{n-1} \frac{|\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{15.87}$$

donde n es el número de electrones, y

$$\langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle = \iint u_a^*(1) u_b^*(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \tag{15.88}$$

Las integrales sobre los espín orbitales (que incluyen la suma para los espines) se evalúan fácilmente en términos de las integrales de repulsión electrónica. Las sumas sobre a, b, i y j en (15.87) provienen de la inclusión en (15.86) de todas las $\psi_s^{(0)}$ doblemente substituidas.

Tomando la energía molecular como $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = E_{\text{HF}} + E^{(2)}$, obtenemos un cálculo designado como MP2 o MBPT(2), donde el 2 indica la inclusión de la corrección de energía hasta segundo orden.

Se han deducido también fórmulas para las correcciones de la energía $E^{(3)}$, $E^{(4)}$ y sucesivas [por ejemplo, *véase* R. Krishnan y J. A. Pople, *Int. J. Quantum Chem.*,**14**,91 (1978)] Ya que $\psi^{(1)}$, la corrección de primer orden a la función de onda, determina tanto $E^{(2)}$ como $E^{(4)}$(Sección 9.2), y ya que $\psi^{(1)}$ contiene solamente determinantes doblemente excitados, $E^{(3)}$ contiene sumas solamente de las substituciones dobles. La MP $E^{(4)}$ incluye sumas de las substituciones simple, doble, triple y cuádruple. Los cálculos MP que incluyen correcciones de la energía hasta $E^{(3)}$ se designan por MP3 o MBPT(3), y los que incluyen correcciones hasta $E^{(4)}$ como MP4 o MBPT(4).

Para hacer un cálculo de correlación electrónica MP, primeramente se elige una base y se lleva a cabo un cálculo SCF para obtener Φ_0, E_{HF} y los orbitales virtuales. Entonces se evalúa $E^{(2)}$ (y, quizás, correcciones elevadas) evaluando las integrales para los espín orbitales de (15.87) en términos de las integrales sobre las funciones de base. Debiera usarse una serie completa de funciones de base para expandir los espín orbitales. Entonces, Los cálculos SCF producirían la energía Hartree-Fock exacta, y darían lugar a un número infinito de orbitales virtuales. Las dos primeras sumas de (15.87) contendrán, entonces, un número infinito de términos. Desde luego, siempre se usa una base finita incompleta, que da lugar a un número finito de orbitales virtuales, y las sumas en (15.87) contienen solamente un número finito de términos. De esta forma se tiene un error de truncamiento de la base, además del error debido al truncamiento de la energía de perturbación MP en $E^{(2)}$ o $E^{(3)}$ o en cualquier otro.

En los cálculos MP4, la evaluación de los términos que incluyen los determinantes triplemente substituidos consume mucho tiempo, de forma que estos términos se desprecian a veces [aún cuando su contribución a $E^{(4)}$ no sea pequeña], dando una aproximación a MP4 que se designa por MP4-SDQ o SDQ-MBPT(4), donde SDQ indica la inclusión de excitaciones simple, doble y cuádruple. La evaluación de $E^{(5)}$ lleva muchísimo tiempo y casi nunca se hace, excepto por los especialistas que investigan la convergencia de las series. Para ahorrar tiempo en los cálculos MP2, MP3 y MP4, se usa a menudo la aproximación del core congelado; aquí, se omiten los términos que incluyen las excitaciones que no sean de los orbitales de core.

Los cálculos MP3 no son tan largos como los MP2, pero proporcionan poca mejora con respecto a las propiedades moleculares MP2 y, por ello, se hacen raramente (excepto como parte de los cálculos MP4). El nivel MP usado más comúnmente es el MP2; el siguiente más común es MP4.

Los cálculos MP son mucho más rápidos que los cálculos CI, y la mayor parte de los programas ab initio (Sección 15.15) pueden llevar a cabo cálculos MP. Los tiempos relativos para cálculos 6-31 G* de core congelado ab initio de punto simple del CH_3NH_2 son (*Hehre* et al., página 91): 1 para SCF, 17 para CI-SD, 1.5 para MP2, 3.6 para MP3, y 5.8 para MP4-SDQ. Un cálculo MP4/6-31G* del pentano fue 17 veces más largo que un cálculo MP2/6-31G* (*Foresman y Frish*, capítulo 6).

Además de su eficiencia computacional se puede demostrar que los cálculos MP truncados en cualquier orden son consistentes en tamaño (*Szabo y Ostlund*, Sección 6.7.4). Sin embargo, los cálculos MP no son variacionales, y pueden producir una energía por debajo de la verdadera. Actualmente, la consistencia en tamaño se considera un factor más importante que el hecho de ser variacional.

Un estudio de la convergencia de las series perturbativas MP de core congelado para pequeños átomos y moléculas [J. Olsen et al., *J. Chem. Phys.*, **105**, 5082 (1996)] obtuvo que para la base cc-pVDZ, la serie converge usualmente, pero cuando la base se aumentó con funciones difusas, las series MP a menudo divergían. Por ejemplo, para el átomo de Ne, las contribuciones MPn/aug-cc-pVDZ para $n > 16$ aumenta en magnitud conforme aumenta n. (Las contribuciones MPn de alto orden no se calcularon directamente, sino que se obtuvieron como productos de los cálculos FCI.) Para el ión F^-, la divergencia de las series perturbativas afectó a la fiabilidad de los resultados MP4/aug-cc-pVDZ. Los cálculos MP de moléculas diatómicas con bases grandes mostraron resultados que se "alejaban de la convergencia para MP4", con errores para MP4 en R_e y ν_e a menudo mayores que los errores para MP2 [T.H. Dunning y K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4761 (1998)].

Esos estudios sugieren dudas acerca del uso de la teoría de perturbaciones MP para calcular las propiedades moleculares.

Como con los cálculos CI, los cálculos MP con bases pequeñas son de poco valor práctico, y tienen que usar bases 6-31G* y mayores para que los resultados sean útiles. Para las bases DZP, los cálculos MP2 en moléculas de capa cerrada normalmente dan de un 85 % a 95% de la energía de correlación de la base [R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **32**, 359 (1981)], y mejoran substancialmente la precisión de las predicciones de la geometría de equilibrio y frecuencias vibracionales.

La experiencia indica que en la mayor parte de los cálculos de correlación electrónica el error de truncamiento de la base es mayor que el error debido al truncamiento del tratamiento de correlación. Por ejemplo, cuando se pasa de una base 6-31G* a una base TZ2P, los errores en las longitudes de equilibrio de los enlaces simples predichas por MP2 se reducen en un factor de 2 o 3 [E.D. Simandiras et al.,*J. Chem. Phys.*, **88**, 3187 (1988)], pero cuando se pasa de los cálculos MP2/TZ2P a MP3/TZ2P, no se obtienen mejoras en la precisión de la geometría [I.L. Alberts y N.C. Handy, *J. Chem. Phys.*, **89**,2107 (1988)].

El gradiente de energía en los cálculos MP2 se evalúa fácilmente de forma analítica [*véase* P. Pulay, *Adv. Chem. Phys*, **69**, 276 (1987)], y esto permite que se haga fácilmente la optimización de la geometría MP2, así como el cálculo MP2 de frecuencias vibracionales.

El método *directo* MP2, como el método SCF directo (Sección 15.5), acelera los cálculos en moléculas grandes, recalculando las integrales de repulsión electrónica cuando se necesitan, en lugar de almacenarlas externamente en un disco y recuperarlas luego. Los cálculos MP2(FC)/6-311G** directo del difenilacetileno, $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$, predicen anillos fenilo coplanares y una barrera de rotación interna de 0.64 kcal/mol, lo que está bastante de acuerdo con los resultados experimentales de una molécula plana con una barrera de 0.57 kcal/mol. Estos cálculos constan de 312 funciones de base y 40 millones de determinantes doblemente substituidos.

Una opción intermedia entre el método MP2 directo (que no usa almacenamiento externo) y el método MP2 convencional (que almacena todas las integrales) es el método MP2 *semidirecto*, que usa algún almacenamiento externo, pero mucho menor que el convencional MP2 [M. Frisch, M. Head-Gordon y J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 281 (1990)]. Una optimización de geometría MP2(FC)/TZP semidirecta del fullereno, C_{60}, incluye 1140 funciones de base, y obtuvo longitudes de enlace de 1.446 y 1.406 Å [M. Häser, J. Almlöf y G.E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 624 (1992)], de acuerdo con los valores experimentales de 1.45 y 1.40 Å. Los métodos MP2 directo y semidirecto están incluidos en la mayor parte de los programas ab initio (Sección 15.15).

La Tabla 15.8 ofrece los resultados de algunos cálculos MP del H_2O.

Un método para acelerar los cálculos MP2 en moléculas grandes es el método MP2 *local(izado)* (LMP2) [de Saebø P. Pulay *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **44**, 213 (1993)]. Aquí, en lugar de usar los OM SCF canónicos en el determinante de referencia Hartree-Fock Φ_0, se transforman los OM localizados (Sección 15.9). También, en lugar de usar los orbitales virtuales obtenidos en el cálculo SCF como orbitales a y b de (15.87) en el que se han excitado los electrones, se usan orbitales atómicos que son ortogonales a los OM ocupados localizados. En (15.87) se incluyen solamente los orbitales desocupados a y b que están en las proximidades de los OM localizados i y j.

Se ha combinado el método LMP2 con el método seudoespectral (PS) (Sección 15.5) para reducir los tiempos de computación [R.B. Murphy et al. *J. Chem. Phys.*,**103**, 1481 (1995)].

Para especies que incluyen estados fundamentales de capa abierta (por ejemplo, O_2, NO_2 y OH), un cálculo MP se puede basar en una función de onda SCF sin restringir (Sección 15.3), dando los cálculos designados como UMP2, UMP3, y así sucesivamente. Las funciones de onda SCF sin restringir no son funciones propias de $\hat{S}^2$, y esta "contaminación de espín" puede producir, a veces, errores serios en las cantidades UMP calculadas [K. Wolinski y P. Pulay, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3647 (1989)]. Por otro lado, se han desarrollado varias versiones de la teoría de perturbaciones

MP de capa abierta que están basadas en la función de onda ROHF. No está claro cuál de estos métodos MP ROHF es el mejor[T. D. Crawford, H. F. Schaefer y T.J. Lee, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1060 (1996)].

Otra limitación de los cálculos MP es que, si bien trabajan muy bien cerca de la geometría de equilibrio, no trabajan bien a geometrías lejos del equilibrio. Por ejemplo, los cálculos del H_2O mostraron que en la geometría de equilibrio un cálculo MP2 obtuvo el 94% de la energía de correlación, pero a una geometría con los enlaces a dos veces las longitudes de equilibrio, un cálculo MP2 obtuvo solamente un 83% de la energía de correlación de la base [W.D. Laidig et al., *Chem. Phys. Lett.*, **113**, 151 (1985)]; también, las series de energía MP a esta geometría de tensión convergieron de forma errática [N. C. Handy y col, *Theor. Chim. Acta*, **68**, 87 (1985)].

Una tercera limitación es que los cálculos MP no son generalmente aplicables a estados electrónicos excitados. [*Véase*, sin embargo, V. N. Glushkov y A. Ya. Tsaune, *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 59 (1996).]

Debido a estas limitaciones, los cálculos MP no han convertido en obsoletos a los cálculos CI, y se usan ampliamente los cálculos CI multireferencia para estados excitados para geometrías lejos del equilibrio.

Debido a la eficiencia computacional y a los buenos resultados para las propiedades moleculares, el método MP2 es uno de los dos métodos usados más comúnmente para incluir los efectos de correlación en las propiedades de equilibrio del estado fundamental molecular. (El otro método ampliamente usado es el método del funcional de la densidad; Sección 15.20.)

El método CASPT2. El método MP aplica la teoría de perturbaciones a una función de onda de orden cero (función de referencia) que es un determinante de Slater simple. En lugar de comenzar con una función de onda SCF como función de onda de orden cero, se puede comenzar con una función de onda MSCSF (Sección 13.21) como función de orden cero y aplicar la teoría de perturbaciones para obtener una teoría MP generalizada. La función MCSCF más comúnmente usada para este propósito es una función de onda CASSCF (Sección 13.21). La elección del Hamiltoniano de orden cero no es única, y el $\hat{H}_0$ usado es más complicado que (15.83). La inclusión de las correcciones de energía hasta $E^{(2)}$ da el método CASPT2 (teoría de perturbaciones de segundo orden de espacio activo completo [K. Andersson y B.O. Roos, en *Yarkony*, Parte I, Capítulo 2]. El método CASPT2 ha dado resultados de alta calidad, similar a la obtenida con los cálculos MRCI, pero con un esfuerzo computacional significativamente menor.

Una posibilidad alternativa es tomar la función de onda MCSCF sin perturbar como la función de onda de enlace valencia generalizada (GVB) (Sección 15.25). Cuando se combina con el tratamiento PS-LMP2, da el método PS-GVB-LMP2 [R.B. Murphy, W. T. Pollard y R.A. Friesner, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5073 (1997)].

15.19 EL MÉTODO DE CLUSTERS ACOPLADOS

El ***método de clusters acoplados*** (CC) para tratar con un sistema de partículas interactuantes fue introducido en torno a 1958 por Coester y Kümmel, en el contexto del estudio del núcleo atómico. Los métodos CC para cálculos electrónicos moleculares fueron desarrollados por *Čížek*, Paldus, Sinanoglu y Nesbet en 1960, y por Pople y colaboradores y Bartlett, y colaboradores en 1970. Para una revisión del método CC, *véase*, R.J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697 (1989); R.J. Bartlett en *Yarkony*, parte II, capítulo 16; T.J. Lee y G.E. Scuseria, en S.R. Langhoff (ed.), *Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy*, Kluver, 1995, páginas 47-108.

La ecuación fundamental de la teoría CC es

$$\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0 \tag{15.89}$$

donde ψ es la función de onda electrónica molecular exacta no relativista del estado fundamental, Φ_0 es la función de onda Hartree-Fock del estado fundamental normalizada, el operador $e^{\hat{T}}$ se define mediante el desarrollo en serie de Taylor

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \tag{15.90}$$

y el ***operador de cluster*** $\hat{T}$ (que no tiene ninguna relación con la energía cinética) es

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n \tag{15.91}$$

donde n es el número de electrones de la molécula, y los operadores $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \ldots$ se definen más adelante. Se omite la demostración de (15.89) [*véanse* las referencias en R.F. Bishop y H.G. Kümmel, *Physics Today*, Marzo 1987, página 52], pero más adelante se demostrará su plausibilidad. La función de onda ψ en (15.89) no está normalizada (Problema 15.58), pero se puede normalizar al final del cálculo.

El *operador de excitación de una partícula* $\hat{T}_1$ y el *operador de excitación de dos partículas* $\hat{T}_2$ se definen como

$$\hat{T}_1\Phi_0 \equiv \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n} t_i^a \Phi_i^a\,, \quad \hat{T}_2\Phi_0 \equiv \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{n} \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \tag{15.92}$$

donde Φ_i^a es un determinante de Slater mooexcitado con el espín orbital ocupado u_i substituido por el espín orbital virtual u_a, y t_i^a es un coeficiente numérico cuyo valor depende de i, y que a y se determina requiriendo que se satisfaga la Ecuación (15.89). El operador $\hat{T}_1$ convierte el determinante de Slater $|u_1 \ldots u_n| = \Phi_0$ en una combinación lineal de todos los determinantes de Slater monoexcitados. Φ_{ij}^{ab} es un determinante de Slater con los espín orbitales ocupados u_i y u_j reemplazados por los espín orbitales virtuales u_a y u_b, respectivamente; t_{ij}^{ab} es un coeficiente numérico. Definiciones similares son aplicables a $\hat{T}_3, \ldots, \hat{T}_n$. Ya que no se pueden excitar más de n electrones a partir de una función Φ_0, no aparecen operadores más allá de $\hat{T}_n$ en (15.91). Los límites en (15.92) se eligen de forma que se incluyan todas las excitaciones simples y dobles posibles, sin duplicación de ninguna excitación. Por definición, cuando $\hat{T}_1$, $\hat{T}_2$, etc. operan sobre un determinante que contiene ambos espín orbitales ocupados y virtuales, la suma resultante contiene solamente determinantes con excitaciones de esos espín orbitales que están ocupados en Φ_0, y no espín orbitales virtuales. $\hat{T}_1^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_1(\hat{T}_1\Phi_0)$ contiene solamente determinantes de Slater doblemente excitados, y $\hat{T}_2^2\Phi_0$ contiene solamente determinantes cuádruplemente excitados. Cuando $\hat{T}_1$ opera sobre un determinante que contiene solamente espín orbitales virtuales, el resultado es cero por definición.

El efecto en (15.89) del operador $e^{\hat{T}}$, es expresar ψ como una combinación lineal de determinantes de Slater que incluyen Φ_0 y todas las posibles excitaciones de los electrones desde los espín orbitales ocupados a los virtuales. Un cálculo full CI también expresa ψ como una combinación lineal incluyendo todas las posibles excitaciones, y sabemos que un cálculo full CI con una base completa da la ψ exacta; por tanto, es posible que la Ecuación (15.89) sea válida. La mezcla en la función de onda de determinantes de Slater con electrones excitados de espín orbitales ocupados a virtuales permite que los electrones vayan de uno a otro y, por tanto, proporciona correlación electrónica.

En el método CC se trabaja con determinantes de Slater individuales más que con CSF, pero cada CSF es una combinación lineal de uno o unos pocos determinantes de Slater, y los métodos CC y CI se pueden formular cada uno de ellos bien en términos de determinantes de Slater individuales, bien en términos de CSF.

El objetivo de un cálculo CC es obtener los coeficientes $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}, \ldots$ para todo $i, j, k, \ldots$, y todo $a, b, c, \ldots$ Una vez que se obtienen esos coeficientes (llamados ***amplitudes***), se conoce la función de onda ψ de (15.89).

Para aplicar el método CC, se hacen dos aproximaciones. En la primera, en lugar de usar una serie completa, y por tanto infinita, de funciones de base, se usa una base finita para expresar los espín orbitales en la función de onda SCF. De esta forma, solamente se dispone de un número finito de orbitales virtuales para usar en la formación de los determinantes excitados. Como es usual, tenemos un error de truncamiento de la base. En la segunda, en lugar de incluir todos los operadores $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \ldots, \hat{T}_n$, se aproxima el operador $\hat{T}$ incluyendo solamente algunos de esos operadores. La teoría demuestra (*Wilson*, página 222) que la contribución más importante a $\hat{T}$ la aporta $\hat{T}_2$. La aproximación $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ da

$$\psi_{\text{CCD}} = e^{\hat{T}_2}\Phi_0 \tag{15.93}$$

La inclusión solamente de $\hat{T}_2$ da una aproximación CC, llamada ***método de cluster acoplados dobles*** (CCD). Ya que $e^{\hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \ldots$, la función de onda ψ_{CCD} contiene determinantes con substituciones dobles, cuádruples, séxtuples, y así sucesivamente. Recuérdese (Sección 15.17) que las substituciones cuádruples son las siguientes en importancia después de las substituciones dobles en una función de onda CI. El tratamiento de las substituciones cuádruples en el método CCD es solamente aproximado. Las excitaciones cuádruples se producen por el operador $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$, y, así, se determinan los coeficientes de los determinantes substituidos cuádruplemente como productos de los coeficientes de los determinantes substituidos doblemente [*véase* Ecuación (15.92)], en lugar de determinados independientemente, como ocurre en el método CI-SDTQ. La aproximación CCD de los coeficientes de los determinantes cuádruplemente substituidos resulta ser bien precisa.

Necesitamos las ecuaciones para obtener las amplitudes CCD. La substitución de $\psi = e^{\hat{T}}\Phi_0$ [Ecuación (15.89)] en la ecuación de Schrödinger $\hat{H}\psi = E\psi$ da

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = Ee^{\hat{T}}\Phi_0 \tag{15.94}$$

La multiplicación por Φ_0^* y la integración dan

$$\langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle \tag{15.95}$$

Tenemos $e^{\hat{T}}\Phi_0 = (1 + \hat{T} + \ldots)\Phi_0 = \Phi_0 + \hat{T}\Phi_0 + \frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0 + \ldots$. Ya que $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \cdots + \hat{T}_n$, las funciones $\hat{T}\Phi_0$, $\frac{1}{2}\hat{T}^2\Phi_0$, etc., contienen solamente determinantes de Slater con, al menos, un orbital ocupado reemplazado por un orbital virtual. Debido a la ortogonalidad de los espín orbitales, todos los determinantes de Slater excitados son ortogonales a Φ_0, como podemos ver reemplazando $\sum_{i=1}^n \hat{f}_i$ por 1 en la Tabla 11.3. Por tanto, $\langle\Phi_0|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$, y (15.95) se convierte en

$$\langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E \tag{15.96}$$

La multiplicación de la ecuación de Schrödinger (15.94) por Φ_{ij}^{ab*} y la integración dan,

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = E\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle \tag{15.97}$$

Usando (15.96) para eliminar E de (15.97), obtenemos

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}}\Phi_0\rangle \tag{15.98}$$

Hasta aquí, el tratamiento es exacto. Ahora recurrimos a la aproximación CCD $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, y a

las ecuaciones (15.96) y (15.98), obteniendo

$$E_{\text{CCD}} = \langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle \tag{15.99}$$

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle \tag{15.100}$$

Ya que estas ecuaciones son aproximadas, la energía exacta E ha sido reemplazada por la energía CCD. También, los coeficientes t_{ij}^{ab} (obtenidos cuando $e^{\hat{T}_2}$ opera sobre Φ_0) de estas ecuaciones son aproximados. La primera integral del segundo miembro de (15.100) es

$$\begin{aligned}\langle\Phi_0|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle &= \langle\Phi_0|\hat{H}|(1+\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2+\cdots)\Phi_0\rangle \\ &= \langle\Phi_0|\hat{H}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle + 0 = E_{\text{HF}} + \langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle \end{aligned} \tag{15.101}$$

donde E_{HF} es la energía Hartree-Fock (o SCF). La integral $\langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2^2\Phi_0\rangle$ e integrales similares con potencias elevadas de $\hat{T}_2$ desaparecen debido a que $\hat{T}_2^2\Phi_0$ contiene solamente determinantes cuádruplemente excitados; por tanto, $\hat{T}_2^2\Phi_0$ difiere de Φ_0 en cuatro espín orbitales, y las reglas de Condon-Slater (Tabla 11.3) muestran que los elementos de matriz de $\hat{H}$ entre determinantes de Slater que difieren en cuatro espín orbitales son cero. Usando de forma similar las reglas de Condon-Slater para la integral del primer miembro de (15.100) (Problema 15.59), tenemos

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|(1+\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2)\Phi_0\rangle \tag{15.102}$$

Además, el uso de la ortogonalidad de los diferentes determinantes de Slater da (Problema 15.59)

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|e^{\hat{T}_2}\Phi_0\rangle = \langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle \tag{15.103}$$

El uso de (15.101) a (15.103) en (15.100) da

$$\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}|(1+\hat{T}_2+\tfrac{1}{2}\hat{T}_2^2)\Phi_0\rangle = (E_{\text{HF}} + \langle\Phi_0|\hat{H}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle)\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{T}_2\Phi_0\rangle \tag{15.104}$$

$$i=1,\ldots,n-1; \quad j=i+1,\ldots,n; \quad a=n+1,\ldots; \quad b=a+1,\ldots$$

A continuación, se usa la definición (15.92) de $\hat{T}_2$ para eliminar $\hat{T}_2$ de (15.104). $\hat{T}_2\Phi_0$ es una suma múltiple que incluye $t_{ij}^{ab}\Phi_{ij}^{ab}$, y $\hat{T}_2^2\Phi_0 \equiv \hat{T}_2(\hat{T}_2\Phi_0)$ es una suma múltiple que incluye $t_{ij}^{ab}t_{kl}^{cd}\Phi_{ijkl}^{abcd}$. Para cada amplitud desconocida t_{ij}^{ab}, hay una ecuación en (15.104), de forma que el número de ecuaciones es igual al número de incógnitas. Después de reemplazar $\hat{T}_2\Phi_0$ y $\hat{T}_2^2\Phi_0$ por estas sumas múltiples, se expresan las integrales resultantes que incluyen determinantes de Slater en términos de integrales para los espín orbitales, mediante el uso de las reglas de Condon-Slater (Tabla 11.3); las integrales para los espín orbitales se expresan, entonces, en términos de integrales para las funciones de base. El resultado neto es una serie de ecuaciones no lineales simultáneas para las amplitudes incógnitas t_{ij}^{ab}, cuya forma es (*véase* Carsky y Urban, páginas 96-97)

$$\sum_{s=1}^{m} a_{rs}x_s + \sum_{t=2}^{m}\sum_{s=1}^{t-1} b_{rst}x_sx_t + c_r = 0, \qquad r=1,2,\ldots,m \tag{15.105}$$

donde $x_1, x_2, \ldots, x_m$ son las incógnitas t_{ij}^{ab} , las cantidades a_{rs}, b_{rst}, y c_r son constantes que incluyen las energías orbitales y las integrales de repulsión electrónica para las funciones de base, y m es el número de amplitudes desconocidas t_{ij}^{ab}. La serie de ecuaciones (15.105) se resuelve iterativamente, partiendo de una estimación inicial para las x, obtenida despreciando muchos términos de (15.105). Una vez que las x (esto es, las t_{ij}^{ab}) se conocen, la función de onda se conoce a partir de (15.93), y la energía se obtiene de (15.99).

El siguiente paso para mejorar el método CCD es incluir el operador $\hat{T}_1$ y tomar $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ en $e^{\hat{T}}$; esto da el ***método simples y dobles CC*** (CCSD). Con $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, se obtiene el ***método***

simples, dobles y triples CC(CCSDT) [J. Noga y R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **86**, 7041 (1987)]. Los cálculos CCSDT dan resultados muy precisos para las energías de correlación, pero consumen mucho tiempo de cálculo, y son factibles solamente para moléculas pequeñas con bases muy pequeñas. Se han desarrollado varias formas aproximadas de CCSDT, que llevan designaciones como CCSD(T), CCSDT-1 y CCSD + T(CCSD). La más ampliamente usada de estas tres es CCSD(T).

La Tabla 15.8 relaciona los resultados de algunos cálculos CC del H_2O.

Los métodos CCD, CCSD, CCSD(T) y CCSDT son consistentes de tamaño, pero no son variacionales. Hay gradientes analíticos disponibles para estos métodos. A menudo se usa la aproximación de core congelado (FC) en los cálculos CC. Aquí, se omiten las excitaciones de los electrones de las capas internas.

Para estados fundamentales de capa abierta (por ejemplo, OH, O_2), un cálculo CC se puede basar bien en la función de onda UHF, bien en una ROHF. La contaminación de espín es menos importante para las funciones de onda CC basadas en UHF que para las funciones de onda UHF-MP2.

Se han desarrollado algunas versiones de la teoría CC para tratar los estados excitados. Una de estas versiones, la ecuación del movimiento (EOM) CCSD, ha dado muy buenos resultados para las energías de excitación vertical. Hay disponibles gradientes analíticos para el método EOM-CCSD, que permiten cálculos de geometrías y frecuencias vibracionales de estados excitados. Para detalles, *véase* R.J. Bartlett, en *Yarkony*, Parte II, Capítulo 16, Sección 9.

Pople y colaboradores desarrollaron el no variacional ***método de interacción de configuraciones cuadrático*** (QCI), que es intermedio entre los métodos CC y CI. El método QCI existe en forma consistente de tamaño QCISD, que es una aproximación al CCSD y al QCISD(T), que es similar al CCSD + T(CCSD). QCISD(T) ha dado resultados excelentes en muchos cálculos para las energías de correlación, y está disponible como una opción del *Gaussian* [J.A. Pople, M. Head-Gordon y K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*,**87**, 5968 (1987); **90**, 4635 (1989); K. Raghavachari y G.W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1092, 2457 (1989); J. Paldus et al. *J. Chem. Phys.* **90**, 4356 (1989)].

La energía de correlación de la base exacta (Sección 15.17) se obtiene mediante full CI, por cálculos CC con $\hat{T}$ no truncados y por la teoría de perturbaciones MP considerando orden infinito (suponiendo que la serie converja, lo cual no es siempre cierto). Se efectuaron cálculos full CI con bases DZP para las moléculas de H_2O, HF y BH para las geometrías de equilibrio y para geometrías en las que las longitudes de enlace se habían estrechado a $1.5R_e$ y a $2R_e$. Comparando las energías DZP obtenidas por el método de correlación parcial con las energías full CI para esas moléculas, se puede juzgar la precisión del método de correlación para el cálculo de las energías moleculares. Los errores de la energía absoluta media (desviaciones del FCI) en milihartrees (un milihartree corresponde a 0.627 kcal/mol) para varios métodos para la geometría de equilibrio (en R_e) y las tres geometrías (para todo R) son (R.J. Bartlett en *Yarkony*, Parte II, Capítulo 16)

Método	MP2	CISD	MP3	CISDT	MP4-SDQ	CCD	CCSD	QCISD	MP4
En R_e	16.5	9.2	7.9	7.1	4.3	3.8	3.0	2.7	2.1
Todo R	27.8	22.0	22.9	16.7	11.3	12.8	7.1	6.4	5.9

Método	MP5	MP6	CCSD(T)	CCSDT-1	QCISD(T)	CCSDT	CISDTQ	CCSDTQ
En R_e	1.3	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2	0.01
Todo R	5.1	1.4	1.2	0.9	0.8	0.8	1.1	0.03

Los métodos muy precisos CCSDTQ, CCSDT, CISDTQ, CCSDT-1 y MP6 consumen demasiado tiempo de cálculo como para usarlos regularmente. Un artículo de revisión establece que los métodos CCSD(T) y QCISD(T) parecen ser los más precisos, todavía computacionalmente tratables, aunque algunas experiencias recientes con sistemas desafiantes indican que el CCSD(T) es

aplicable a una amplia variedad de problemas [más que el QCISD(T)] [K. Raghavachari y J.B. Anderson, *J. Phys. Chem.*,**100**, 12960 (1996)]. Estos dos métodos requieren cantidades similares de tiempo de computador, y dan geometrías moleculares y frecuencias vibracionales muy precisas, además de energías también precisas. (*Véase* también el Capítulo 17.) Un artículo de revisión de 1996 señaló que el máximo tamaño molecular factible para un cálculo CCSD(T) requería 10 evaluaciones de energía y gradiente para los 8 a 12 átomos de la primera fila diferentes del hidrógeno con una base DZP [M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*,**100**, 13213 (1996)].

15.20 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La función de onda electrónica de una molécula de n-electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín. Ya que el operador Hamiltoniano (15.10) contiene solamente términos espaciales de uno y dos electrones, la energía molecular se puede escribir en términos de integrales que implican solamente seis coordenadas espaciales (Problema 15.82). En este sentido, la función de onda de una molécula polielectrónica contiene más información que la que es necesaria, y falta un significado físico directo. Esto ha incitado la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades.

Teorema de Hohenberg-Kohn. En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$ (Sección 13.14), una función de solamente tres variables [P. Hohenberg y W. W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)]. (El subíndice cero indica el estado fundamental.) Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0[\rho_0]$, donde los corchetes denotan la relación funcional. La ***teoría del funcional de la densidad*** (DFT) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental, ρ_0.

¿Qué es un funcional? Recordemos que una *función* $f(x)$ es una regla que asocia un número a cada valor de la variable x para el que la función f está definida. Por ejemplo, la función $f(x) = x^2 + 1$ asocia el número 10 al valor 3 de x y asocia un número a cualquier otro valor de x. Un ***funcional*** $F[f]$ es una regla que asocia un número a cada función f. Por ejemplo, el funcional $F[f] = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(x)f(x)dx$ asocia un número, obtenido por integración de $|f|^2$ en todo el espacio, a cada función cuadráticamente integrable $f(x)$. La integral variacional $W[\phi] = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle/\langle\phi|\phi\rangle$ es un funcional de la función de variación ϕ, y da un número para cada función ϕ que se comporta bien.

La demostración del teorema de Hohenberg es como sigue. La función de onda electrónica del estado fundamental, ψ_0, de una molécula de n-electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico de la Ecuación (13.5), que, en unidades atómicas, es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{15.106}$$

$$v(\mathbf{r}_i) = -\sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \tag{15.107}$$

La cantidad $v(\mathbf{r}_i)$, energía potencial de la interacción entre el electrón i y los núcleos, depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de

Schrödinger electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica. Así, $v(\mathbf{r}_i)$ en la ecuación de Schrödinger es una función solo de x_i, y_i, z_i, lo que indicamos usando la notación vectorial de la Sección 5.2. En DFT, $v(\mathbf{r}_i)$ se denomina ***potencial externo*** que actúa sobre el electrón i, ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones.

Una vez que se han especificado el potencial externo, $v(\mathbf{r}_i)$, y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica. Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y determina el número de electrones. Por tanto, la función de onda del estado fundamental y la energía (y, en este caso, todas las funciones de onda y energías de los estado excitados) están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental.

Para comprobar que $\rho_0(\mathbf{r})$ determina el número de electrones, integramos (13.128) para todo el espacio y usamos la normalización de ψ para obtener $\int \rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} = n$.

Para ver que $\rho_0(\mathbf{r})$ determina el potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$, supongamos que es falso y que hay dos potenciales externos v_a y v_b (que difieren en más que una constante), y que cada uno de ellos da lugar a la misma densidad electrónica del estado fundamental, ρ_0. Sean $\hat{H}_a$ y $\hat{H}_b$ los Hamiltonianos de n-electrones (15.106) correspondientes a $v_a(\mathbf{r}_i)$ y a $v_b(\mathbf{r}_i)$, donde v_a y v_b no están dadas, necesariamente, por (15.107), y pueden ser cualquier potencial externo. Sean $\psi_{0,a}$ y $\psi_{0,b}$ y $E_{0,a}$ y $E_{0,b}$ las funciones de onda del estado fundamental normalizadas y las energías para esos Hamiltonianos. [Nótese que aún si $\hat{H}_a$ es un Hamiltoniano electrónico molecular con v_a dado por (15.107), $v_b(\mathbf{r}_i)$ no está restringido a la forma (15.107), sino que puede ser cualquier función de $\mathbf{r}_i$.] $\psi_{0,a}$ y $\psi_{0,b}$ deben ser funciones diferentes, ya que son funciones propias de Hamiltonianos que difieren en más que una constante aditiva (Problema 15.61). Si el estado fundamental es no degenerado, entonces solamente hay una función normalizada, la función de onda del estado fundamental exacta ψ_0, que da la energía del estado fundamental exacta, E_0, cuando se usa como función de prueba, y, de acuerdo con el teorema de variaciones, el uso de cualquier función normalizada que se comporte bien y que difiera de ψ_0 hará que la integral variacional sea mayor que E_0 (Problema 8.10): esto es, $\langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle > E_0$ si $\phi \neq \psi_0$ y el estado fundamental es no degenerado. Por tanto, usando $\psi_{0,b}$ como función de prueba con el Hamiltoniano $\hat{H}_a$, tenemos

$$E_{0,a} < \langle\psi_{0,b}|\hat{H}_a|\psi_{0,b}\rangle = \langle\psi_{0,b}|\hat{H}_a + \hat{H}_b - \hat{H}_b|\psi_{0,b}\rangle = \langle\psi_{0,b}|\hat{H}_a - \hat{H}_b|\psi_{0,b}\rangle + \langle\psi_{0,b}|\hat{H}_b|\psi_{0,b}\rangle$$

Los Hamiltonianos $\hat{H}_a$ y $\hat{H}_b$ difieren en sus potenciales externos v_a y v_b, de forma que $\hat{H}_a - \hat{H}_b = \sum_{i=1}^{n}[v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)]$, y tenemos

$$E_{0,a} < \left\langle \psi_{0,b} \left| \sum_{i=1}^{n}[v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i) \right| \psi_{0,b} \right\rangle + E_{0,b}$$

Las cantidades $v_a(\mathbf{r}_i)$ y $v_b(\mathbf{r}_i)$ son operadores de un electrón, y usando la Ecuación (13.131), obtenemos

$$E_{0,a} < \int \rho_{0,b}(\mathbf{r})[v_a(\mathbf{r}) - v_b(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + E_{0,b}$$

donde, puesto que la integración es sobre $\psi_{0,b}$, obtenemos la densidad electrónica $\rho_{0,b}$, correspondiente a $\psi_{0,b}$. Si efectuamos el mismo razonamiento intercambiando a por b, obtenemos

$$E_{0,b} < \int \rho_{0,a}(\mathbf{r})[v_b(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r})]d\mathbf{r} + E_{0,a}$$

Por hipótesis, las dos funciones de onda diferentes dan la misma densidad electrónica $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$. Haciendo $\rho_{0,a} = \rho_{0,b}$ y sumando las dos últimas desigualdades, las dos integrales se cancelan, y obtenemos $E_{0,a} + E_{0,b} < E_{0,b} + E_{0,a}$. Este resultado es falso, de forma que nuestra suposición inicial de que dos potenciales externos diferentes podrían producir la misma densidad electrónica del estado fundamental, debe ser falsa. Por tanto, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental ρ_0 determina el potencial externo (salvo una constante aditiva que simplemente afecta al nivel cero de energía) y también determina el número de electrones. Por tanto, ρ_0 determina el Hamiltoniano electrónico molecular y, de esta forma, determina la función de onda del estado fundamental, la energía y otras propiedades.

La energía electrónica del estado fundamental E_0 es, así, un funcional de la función $\rho_0(\mathbf{r})$, que escribimos como $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde el subíndice v enfatiza la dependencia de E_0 del potencial externo $v(\mathbf{r})$, que difiere para distintas moléculas.

El Hamiltoniano puramente electrónico (13.5) es la suma de los términos de energía cinética electrónica, atracciones electrón-núcleo y repulsiones electrón-electrón. Tomando el promedio de (13.5) para el estado fundamental, tenemos $E = \overline{T} + \overline{V}_{Ne} + \overline{V}_{ee}$, donde, por conveniencia de notación, sobrerayamos en lugar de emplear los brackets angulares que hemos usado para denotar los valores promedio. Cada uno de los valores promedio en esta ecuación es una propiedad molecular determinada por la función de onda electrónica del estado fundamental, que, a su vez, está determinada por $\rho_0(\mathbf{r})$. Por tanto, cada uno de estos promedios es un funcional de ρ_0:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \overline{T}[\rho_0] + \overline{V}_{Ne}[\rho_0] + \overline{V}_{ee}[\rho_0]$$

A partir de (13.1), $\hat{V}_{Ne} = \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i)$, donde $v(\mathbf{r}_i) = -\sum_\alpha Z_\alpha/\mathbf{r}_{i\alpha}$ en unidades atómicas, de forma que

$$\overline{V}_{Ne} = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i) \right| \psi_0 \right\rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) r(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \qquad (15.108)$$

donde se usó (13.131), y donde $v(\mathbf{r})$ es la función de energía potencial de atracción nuclear para un electrón localizado en el punto $\mathbf{r}$. Así, $\overline{V}_{Ne}[\rho_0]$ se conoce, pero los funcionales $\overline{T}[\rho_0]$ y $\overline{V}_{ee}[\rho_0]$ son desconocidos. Tenemos

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \overline{T}[\rho_0] + \overline{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + F[\rho_0] \qquad (15.109)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$, definido como $F[\rho_0] \equiv \overline{T}[\rho_0] + \overline{V}_{ee}[\rho_0]$, es independiente del potencial externo. La ecuación (15.109) no proporciona una vía practica para calcular E_0 a partir de ρ_0, debido a que el funcional $F[\rho_0]$ es desconocido.

Teorema variacional de Hohenberg-Kohn. Para transformar (15.109) de relación formal en herramienta práctica, precisamos un segundo teorema demostrado por Hohenberg y Kohn y una aproximación desarrollada por Kohn y Sham. Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{\text{pr}}(\mathbf{r})$ que satisface $\int \rho_{\text{pr}}(\mathbf{r}) = n$ y $\rho_{\text{pr}}(\mathbf{r}) \geq 0$ para todo $\mathbf{r}$, es válida la siguiente desigualdad: $E_0 \leq E_v[\rho_0]$, donde ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental; la *verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional energía* $E_v[\rho_{\text{pr}}]$ (igual que la verdadera función de onda normalizada del estado fundamental minimiza la integral variacional).

La demostración del teorema variacional de Hohenberg-Kohn es como sigue. Sea ρ_{pr}, que satisface las dos condiciones anteriores: que integrando da n y que es no negativa. Por el teorema de Hohenberg-Kohn, ρ_{pr} determina el potencial externo v_{pr}, y éste, a su vez, determina la función de onda ψ_{pr}, que corresponde a la densidad ρ_{pr}. (Realmente, esto solamente es cierto si existe

un potencial externo v_{pr} que da lugar a una función de onda antisimétrica que corresponde a ρ_{pr}. Si esta condición se mantiene, ρ_{pr} se dice que es *v-representable*. Resulta que no todas las densidades ρ_{pr} son v-representables. Esto no provoca ninguna dificultad práctica en las aplicaciones de DFT. Además, Levy ha reformulado los teoremas de Hohenberg-Kohn en una forma que elimina la necesidad de la v-representabilidad. *Véase Parr y Yang*, Secciones 3.3, 3.4 y 7.3.) Usaremos la función de onda ψ_{pr} que corresponde a ρ_{pr} como una función de prueba variacional para la molécula con Hamiltoniano $\hat{H}$. El teorema de variaciones da

$$\langle\psi_{\text{pr}}|\hat{H}|\psi_{\text{pr}}\rangle = \left\langle\psi_{\text{pr}}\left|\hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^{n} v(\mathbf{r}_i)\right|\psi_{\text{pr}}\right\rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0] \tag{15.110}$$

Usando el hecho de que las energías medias cinética y potencial son funcionales de la densidad electrónica, y usando (15.108) con ψ_0 reemplazada por ψ_{pr}, tenemos para (15.110)

$$\overline{T}[\rho_{\text{pr}}] + \overline{V}_{ee}[\rho_{\text{pr}}] + \int \rho_{\text{pr}} v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \geq E_v[\rho_0] \tag{15.111}$$

Los funcionales $\overline{T}$ y $\overline{V}_{ee}$ son los mismos en (15.109) y (15.111), pese a que las funciones ρ_0 y ρ_{pr} difieren. El primer miembro de (15.111) difiere de la expresión correspondiente a (15.109) solamente en que tiene ρ_0 reemplazada por ρ_{pr}; el uso de (15.109) con ρ_0 reemplazada por ρ_{pr} en (15.111) da $E_v[\rho_{\text{pr}}] \geq E_v[\rho_0]$, lo que prueba que no cualquier densidad electrónica de prueba puede dar una energía del estado fundamental menor que la verdadera densidad electrónica del estado fundamental.

Hohenberg y Kohn probaron sus teoremas solamente para estados fundamentales no degenerados. Posteriormente, Levy demostró los teoremas para estados fundamentales degenerados (*véase* Parr y Yang, Sección 3.4).

El método de Kohn-Sham. Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, el teorema de Hohenber-Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. [En la aproximación mecanocuántica tradicional, primeramente se obtiene la función de onda y, entonces, se obtiene ρ por integración; Ecuación (13.128).] El teorema de Hohenberg-Kohn no nos dice *cómo* calcular E_0 a partir de ρ_0 [ya que el funcional F en (15.109) es desconocido], ni nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda. Un paso clave hacia estos objetivos se dió en 1965, cuando Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir de ρ_0 [W.Kohn y L.J. Sham, *Phys. Rev.*,**140**, A1133 (1965)]. Su método es capaz, en principio, de obtener resultados exactos, pero debido a que las ecuaciones del método de Kohn-Sham (KS) contienen un funcional desconocido que debe aproximarse, la formulación KS del DFT da lugar a resultados aproximados.

Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio (denotado mediante el subíndice s y llamado a menudo *sistema no interactuante*) de n electrones no interactuantes que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, $v_s(\mathbf{r}_i)$, donde $v_s(\mathbf{r}_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(\mathbf{r})$, del sistema de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta , $\rho_0(\mathbf{r})$, de la molécula en la que estamos interesados: $\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$. Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(\mathbf{r}_i)$ está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(\mathbf{r}_i)$ en el sistema de referencia está unívocamente determinado, pese a que podríamos no saber cómo obtenerlo realmente. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{n}[-\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)] \equiv \sum_{i=1}^{n} \hat{h}_i^{\mathrm{KS}} \quad \text{donde} \quad \hat{h}_i^{\mathrm{KS}} \equiv -\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \tag{15.112}$$

$\hat{h}_i^{KS}$ es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham. El uso de us sistema ficticio de electrones no interactuantes no nos perturba demasiado. Recordemos que hemos usado un sistema de electrones no interactuantes en el tratamiento de perturbaciones del átomo de He en la Sección 9.3. Podemos relacionar el sistema de referencia ficticio de Kohn-Sham con la molécula real escribiendo el Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda \equiv \hat{T} + \sum_i v_\lambda(\mathbf{r}_i) + \lambda \hat{V}_{ee}$, donde el parámetro λ está en el intervalo de 0 (sin repulsiones interelectrónicas, lo cual es el sistema de referencia) a 1 (la molécula real), y v_λ está definido como un potencial externo que hace que la densidad electrónica del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano $\hat{H}_\lambda$ sea igual al estado fundamental de la molécula real.

Ya que el sistema de referencia s consta de partículas no interactuantes, los resultados de la Sección 6.2 y el principio de Pauli muestran que la función de onda del estado fundamental, $\psi_{s,0}$, del sistema de referencia es un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de los espín-orbitales de Kohn-Sham de más baja energía, u_i^{KS}, del sistema de referencia, donde la parte espacial $\theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i)$ de cada espín-orbital es una función propia del operador unielectrónico $\hat{h}_i^{\mathrm{KS}}$; esto es,

$$\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n|, \qquad u_i = \theta_i^{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}_i)\sigma_i \tag{15.113}$$

$$\hat{h}_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}} = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}} \tag{15.114}$$

donde σ_i es una función de espín (α ó β) y las $\varepsilon_i^{\mathrm{KS}}$ son las energías orbitales de Kohn-Sham.

Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de Kohn-Sham, con dos electrones de espín opuesto que tienen el mismo orbital espacial de Kohn-Sham (lo mismo que en el método RHF).

Kohn y Sham rescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (15.109) como sigue. Definimos $\Delta\overline{T}$ como

$$\Delta\overline{T}[\rho] \equiv \overline{T}[\rho] - \overline{T}_s[\rho] \tag{15.115}$$

donde, por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos en esta y las siguientes ecuaciones. $\Delta\overline{T}$ es la diferencia en la energía cinética electrónica media del estado fundamental entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad electrónica igual a la de la molécula. Sea

$$\Delta\overline{V}_{ee}[\rho] \equiv \overline{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \tag{15.116}$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2. La cantidad $\frac{1}{2}\iint \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ. La carga dQ_1 en un pequeño elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ de tal distribución es $dQ_1 = -e\rho(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1$, y la energía potencial de repulsión entre dQ_1 y la carga en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_2$ localizada en $\mathbf{r}_2$ es $e^2 r_{12}^{-1}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$. La integración sobre $d\mathbf{r}_2$ da la energía de repulsión entre dQ_1 y la distribución de carga; la integración sobre $d\mathbf{r}_1$ y la multiplicación por $\frac{1}{2}$ da la energía de repulsión total, donde es necesario el factor $\frac{1}{2}$ para evitar contar cada respulsión dos veces, una vez como la repulsión entre dQ_1 y dQ_2 y otra vez como la repulsión entre dQ_2 y dQ_1.

Con las definiciones (15.115) y (15.116), (15.109) se convierte en

$$E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} + \overline{T}_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 + \Delta\overline{T}[\rho] + \Delta\overline{V}_{ee}[\rho]$$

Los funcionales $\Delta\overline{T}$ y $\Delta\overline{V}_{ee}$ son desconocidos. Definimos el ***funcional de la energía de correlación de intercambio***, $E_{ci}[\rho]$, como

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta\overline{T}[\rho] + \Delta\overline{V}_{ee}[\rho] \tag{15.117}$$

tenemos

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} + \overline{T}_s[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \tag{15.118}$$

El motivo para las definiciones (15.115), (15.116) y (15.117) es expresar $E_v[\rho]$ en términos de tres cantidades (los tres primeros términos del segundo miembro de (15.118), que son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental), más una cuarta cantidad, E_{ci}, que, pese a que no es fácil de evaluar con precisión, será un término relativamente pequeño. La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación para E_{ci}.

Antes de evaluar los términos de (15.118), necesitamos obtener la densidad electrónica del estado fundamental. Recuérdese que el sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula: $\rho_s = \rho_0$. Es fácilmente demostrable (*véase* Problema 16.67) que la densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n-partículas cuya función de onda [Ecuación (15.113)] es un determinante de Slater de los espín-orbitales $u_i^{\text{KS}} = \theta_i^{\text{KS}}\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{\text{KS}}|^2$. Por tanto,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^{n} |\theta_i^{\text{KS}}|^2 \tag{15.119}$$

¿Cómo evaluamos los términos de la Ecuación (15.118)? Usando la Ecuación (15.107), tenemos $\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_\alpha Z_\alpha \int \rho(\mathbf{r}_1)r_{1\alpha}^{-1}d\mathbf{r}_1$, que se evalúa fácilmente si $\rho(\mathbf{r})$ es conocido. El término $\overline{T}_s$ de (15.118) es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con función de onda ψ_s en (15.113), igual a un determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de Kohn-Sham. Tenemos $\overline{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle\psi_s|\sum_i \nabla_i^2|\psi_s\rangle$. Las reglas de Slater-Condon [Tabla 11.3 y Ecuación (11.78)] dan $\overline{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_i\langle\theta_i^{\text{KS}}(1)|\nabla_1^2|\theta_i^{\text{KS}}(1)\rangle$. Así, (15.118) se convierte en

$$E_0 = -\sum_\alpha Z_\alpha \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}}\,d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\langle\theta_i^{\text{KS}}(1)|\nabla_1^2|\theta_i^{\text{KS}}(1)\rangle + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \tag{15.120}$$

Podemos, por tanto, obtener E_0 a partir de ρ si podemos obtener los orbitales KS θ_i^{KS} y si conocemos cual es el funcional E_{ci}. La energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene añadiendo la repulsión internuclear V_{NN} a (15.120).

Los orbitales de Kohn-Sham se obtienen como sigue. El teorema variacional de Hohenberg-Kohn nos dice que podemos obtener la energía del estado fundamental variando ρ (sujeto a la restricción $\int \rho d\mathbf{r} = n$) de forma que minimice el funcional $E_v[\rho]$. De forma equivalente, en lugar de variar ρ, podemos variar los orbitales KS θ_i^{KS}, que determinan ρ mediante (15.119). (Al hacer esto, debemos hacer que las θ_i^{KS} sean ortonormales, ya que se supuso la ortonormalidad cuando evaluamos $\overline{T}_s$.) Del mismo modo que podemos demostrar que los orbitales ortonormales que minimizan la expresión de Hartree-Fock para la energía molecular satisfacen la ecuación de Fock (13.148), se puede demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión (15.120) para la energía molecular del estado fundamental satisfacen (para una demostración, *véase Parr y Yang*, Sección 7.2):

$$\left[-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\,d\mathbf{r}_2 + v_{ci}(1)\right]\theta_i^{\text{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\text{KS}}\theta_i^{\text{KS}}(1) \tag{15.121}$$

donde la función $v_{ci}(1)$ está definido por (15.124). A partir de (15.114) y (15.112), formas alternativas de escribir (15.121) son

$$[-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1)]\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) \tag{15.122}$$

$$\hat{h}^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) \tag{15.123}$$

El ***potencial de correlación de intercambio***, v_{ci}, se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación de intercambio, E_{ci}:

$$v_{ci}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{15.124}$$

La definición precisa de la necesaria derivada del funcional no nos concierne (*véase Parr y Yang*, Apéndice A). La siguiente fórmula nos permite obtener la ***derivada del funcional*** de la mayor parte de funcionales que intervienen en DFT. Para un funcional definido por

$$F[\rho] = \int_e^f \int_c^d \int_a^b g(x,\, y,\, z,\, \rho,\, \rho_x,\, \rho_y,\, \rho_z)\, dx\, dy\, dz$$

donde ρ es una función de x, y y z que desaparece en los límites de la integral, y donde $\rho_s \equiv (\partial\rho/\partial x)_{y,z}$, etc., se puede demostrar que la derivada del funcional está dada por

$$\delta F/\delta\rho = \partial g/\partial\rho \quad (\partial/\partial x)(\partial g/\partial\rho_x) - (\partial/\partial y)(\partial g/\partial\rho_y) - (\partial/\partial z)(\partial g/\partial\rho_z) \tag{15.125}$$

Si se conoce $E_{ci}[\rho]$, su derivada del funcional se obtiene fácilmente a partir de (15.124) y (15.125), y de esta forma se conoce v_{ci}. El funcional $E_{ci}[\rho]$ en (15.120) es un número. La derivada del funcional de $E_{ci}[\rho]$ es una función de ρ (para un ejemplo, *véase* el Problema 15.62), y puesto que ρ es una función de $\mathbf{r}$, v_{ci} es una función de $\mathbf{r}$, esto es, de x, y y z. Algunos escriben v_{ci} como $v_{ci}(\rho(\mathbf{r}))$. [En la ecuación de autovalores de Kohn-Sham (15.123), la variable se toma como $\mathbf{r}_1$ en lugar de como $\mathbf{r}$.]

El operador de Kohn-Sham de un electrón $\hat{h}^{\mathrm{KS}}(1)$ en (15.123) es el mismo que el operador de Fock (15.82) en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto en que los operadores de intercambio $-\sum_{j=1}^{n}\hat{k}_j$ del operador de Fock están reemplazados por v_{ci} (Problema 15.63), que maneja los efectos de las correlaciones de intercambio (antisimetría) y electrónica.

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0. No sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$. Así pues, tanto E_{ci} en la expresión de la energía (15.120), como v_{ci} en (15.121) y (15.124), son desconocidas. Veremos brevemente varias aproximaciones a E_{ci}.

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de (15.119). La función de onda molecular del funcional de la densidad (DF) no es un determinante de Slater de espín-orbitales. De hecho, *no hay función de onda molecular DF*. Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método de Hartree-Fock, y los orbitales de Kohn-Sham se pueden usar (como se usaron los OM de Hartree-Fock) en las discusiones OM cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades [*véase* E.J. Baerends y O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5383 (1997); Gritsenko et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 5007 (1997)]. (Nótese que, estrictamente hablando, los orbitales de Hartree-Fock no tienen realidad física, ya que se refieren a un sistema modelo ficticio en el que cada electrón experimenta una especie de campo medio de los otros electrones.)

Para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital ocupado de Hartree-Fock es una buena aproximación al negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón de ese orbital

(teorema de Koopmans). Sin embargo, esto no es cierto para las energías orbitales de Kohn-Sham. La única excepción es ε_i^{KS} para el orbital KS más alto ocupado, que puede probarse que es igual a menos la energía de ionización molecular. (Con las aproximaciones actualmente usadas para E_{ci}, las energías de ionización calculadas a partir de las energías de los orbitales KS más altos ocupados concuerdan mal con el experimento.)

Se han usado varios funcionales aproximados $E_{ci}[\rho]$ en cálculos DF moleculares. Para estudiar la precisión de un funcional $E_{ci}[\rho]$ aproximado, se usa éste en los cálculos DF y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{ci} y, por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método DF.

En una teoría del funcional de la densidad "verdadera", trataríamos solamente con la densidad electrónica (una función de tres variables), y no con orbitales, y buscaríamos directamente la densidad que minimiza $E_v[\rho]$. Debido a que el funcional E_v es desconocido, en su lugar se usa el método de Kohn-Sham, que calcula un orbital para cada electrón. Así, el método KS representa algo del compromiso con los objetivos originales de la DFT.

La energía de correlación de intercambio E_{ci} en (15.117) contiene las siguientes componentes: la *energía cinética de correlación* [el término $\Delta\overline{T}$ en (15.117), que es la diferencia en $\overline{T}$ para la molécula real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes; Ecuación (15.115)], la *energía de intercambio* (que está asociada al requerimiento de antisimetría), la *energía de correlación culombiana* (que está asociada a las repulsiones interelectrónicas), y una *corrección de autointeracción* (SIC). La SIC deriva del hecho de que la expresión de repulsión electrostática de la nube de carga clásica $\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ en (15.116), permite erróneamente que la porción de ρ en $d\mathbf{r}_1$, que viene de la parte difusa de un electrón particular, interactúe con las contribuciones de carga del mismo electrón a ρ a través del espacio. Realmente, un electrón no interactúa consigo mismo. (Nótese que para una molécula de un electrón, no hay repulsión interelectrónica, pero la expresión $\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2$ da erróneamente una repulsión interlectrónica.) La energía cinética $\overline{T}_s$ del sistema de referencia vuelve a estar muy próxima a la $\overline{T}$ de la molécula real, y $\Delta\overline{T}/\overline{T}$ es pequeña. Sin embargo, la contribución de ΔT a E_{ci} en (15.117) no es despreciable.

La aproximación densidad local (LDA). Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{ci}^{\mathrm{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{ci}(\rho)\,d\mathbf{r} \tag{15.126}$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, $d\mathbf{r}$ representa a $dx\,dy\,dz$, y $\varepsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ. ***Jellium*** es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ. Los electrones en el jellium constituyen un ***gas de electrones homogéneo*** (o ***uniforme***). Tomando la derivada funcional de E_{ci}^{LDA}, se obtiene [Ecuaciones (15.124) y (15.125)]

$$v_{ci}^{\mathrm{LDA}} = \frac{\delta E_{ci}^{\mathrm{LDA}}}{\delta\rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial\varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial\rho} \tag{15.127}$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de (15.126) y (15.127) como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} en (15.120) y (15.121), un procedimiento que se denomina la ***aproximación densidad local*** (LDA). Se puede demostrar que ε_{ci} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\varepsilon_{ci}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \tag{15.128}$$

donde la función $v_{ci}(1)$ está definido por (15.124). A partir de (15.114) y (15.112), formas alternativas de escribir (15.121) son

$$[-\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 + v_s(1)]\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) \qquad (15.122)$$

$$\hat{h}^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\mathrm{KS}}\theta_i^{\mathrm{KS}}(1) \qquad (15.123)$$

El ***potencial de correlación de intercambio***, v_{ci}, se obtiene como la derivada del funcional de la energía de correlación de intercambio, E_{ci}:

$$v_{ci}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \qquad (15.124)$$

La definición precisa de la necesaria derivada del funcional no nos concierne (*véase Parr y Yang*, Apéndice A). La siguiente fórmula nos permite obtener la ***derivada del funcional*** de la mayor parte de funcionales que intervienen en DFT. Para un funcional definido por

$$F[\rho] = \int_e^f \int_c^d \int_a^b g(x,\, y,\, z,\, \rho,\, \rho_x,\, \rho_y,\, \rho_z)\, dx\, dy\, dz$$

donde ρ es una función de x, y y z que desaparece en los límites de la integral, y donde $\rho_s \equiv (\partial\rho/\partial x)_{y,z}$, etc., se puede demostrar que la derivada del funcional está dada por

$$\delta F/\delta\rho = \partial g/\partial\rho - (\partial/\partial x)(\partial g/\partial\rho_x) - (\partial/\partial y)(\partial g/\partial\rho_y) - (\partial/\partial z)(\partial g/\partial\rho_z) \qquad (15.125)$$

Si se conoce $E_{ci}[\rho]$, su derivada del funcional se obtiene fácilmente a partir de (15.124) y (15.125), y de esta forma se conoce v_{ci}. El funcional $E_{ci}[\rho]$ en (15.120) es un número. La derivada del funcional de $E_{ci}[\rho]$ es una función de ρ (para un ejemplo, *véase* el Problema 15.62), y puesto que ρ es una función de $\mathbf{r}$, v_{ci} es una función de $\mathbf{r}$, esto es, de x, y y z. Algunos escriben v_{ci} como $v_{ci}(\rho(\mathbf{r}))$. [En la ecuación de autovalores de Kohn-Sham (15.123), la variable se toma como $\mathbf{r}_1$ en lugar de como $\mathbf{r}$.]

El operador de Kohn-Sham de un electrón $\hat{h}^{\mathrm{KS}}(1)$ en (15.123) es el mismo que el operador de Fock (15.82) en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto en que los operadores de intercambio $-\sum_{j-1}^{n} \hat{k}_j$ del operador de Fock están reemplazados por v_{ci} (Problema 15.63), que maneja los efectos de las correlaciones de intercambio (antisimetría) y electrónica.

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0. No sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$. Así pues, tanto E_{ci} en la expresión de la energía (15.120), como v_{ci} en (15.121) y (15.124), son desconocidas. Veremos brevemente varias aproximaciones a E_{ci}.

Los orbitales de Kohn-Sham θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes, de forma que, estrictamente hablando, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto, a partir de (15.119). La función de onda molecular del funcional de la densidad (DF) no es un determinante de Slater de espín-orbitales. De hecho, *no hay función de onda molecular DF.* Sin embargo, en la práctica, se obtiene que los orbitales ocupados de Kohn-Sham parecen orbitales moleculares calculados por el método de Hartree-Fock, y los orbitales de Kohn-Sham se pueden usar (como se usaron los OM de Hartree Fock) en las discusiones OM cualitativas de las propiedades moleculares y reactividades [*véase* E.J. Baerends y O.V. Gritsenko, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5383 (1997); Gritsenko et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 5007 (1997)]. (Nótese que, estrictamente hablando, los orbitales de Hartree-Fock no tienen realidad física, ya que se refieren a un sistema modelo ficticio en el que cada electrón experimenta una especie de campo medio de los otros electrones.)

Para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital ocupado de Hartree-Fock es una buena aproximación al negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón de ese orbital

(teorema de Koopmans). Sin embargo, esto no es cierto para las energías orbitales de Kohn-Sham. La única excepción es $\varepsilon_i^{\text{KS}}$ para el orbital KS más alto ocupado, que puede probarse que es igual a menos la energía de ionización molecular. (Con las aproximaciones actualmente usadas para E_{ci}, las energías de ionización calculadas a partir de las energías de los orbitales KS más altos ocupados concuerdan mal con el experimento.)

Se han usado varios funcionales aproximados $E_{ci}[\rho]$ en cálculos DF moleculares. Para estudiar la precisión de un funcional $E_{ci}[\rho]$ aproximado, se usa éste en los cálculos DF y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales. La falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{ci} y, por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método DF.

En una teoría del funcional de la densidad "verdadera", trataríamos solamente con la densidad electrónica (una función de tres variables), y no con orbitales, y buscaríamos directamente la densidad que minimiza $E_v[\rho]$. Debido a que el funcional E_v es desconocido, en su lugar se usa el método de Kohn-Sham, que calcula un orbital para cada electrón. Así, el método KS representa algo del compromiso con los objetivos originales de la DFT.

La energía de correlación de intercambio E_{ci} en (15.117) contiene las siguientes componentes: la *energía cinética de correlación* [el término $\Delta\overline{T}$ en (15.117), que es la diferencia en $\overline{T}$ para la molécula real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes; Ecuación (15.115)], la *energía de intercambio* (que está asociada al requerimiento de antisimetría), la *energía de correlación culombiana* (que está asociada a las repulsiones interelectrónicas), y una *corrección de autointeracción* (SIC). La SIC deriva del hecho de que la expresión de repulsión electrostática de la nube de carga clásica $\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ en (15.116), permite erróneamente que la porción de ρ en $d\mathbf{r}_1$, que viene de la parte difusa de un electrón particular, interactúe con las contribuciones de carga del mismo electrón a ρ a través del espacio. Realmente, un electrón no interactúa consigo mismo. (Nótese que para una molécula de un electrón, no hay repulsión interelectrónica, pero la expresión $\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2$ da erróneamente una repulsión interlectrónica.) La energía cinética $\overline{T}_s$ del sistema de referencia vuelve a estar muy próxima a la $\overline{T}$ de la molécula real, y $\Delta\overline{T}/\overline{T}$ es pequeña. Sin embargo, la contribución de ΔT a E_{ci} en (15.117) no es despreciable.

La aproximación densidad local (LDA). Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por

$$E_{ci}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{ci}(\rho)\, d\mathbf{r} \tag{15.126}$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, $d\mathbf{r}$ representa a $dx\,dy\,dz$, y $\varepsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ. ***Jellium*** es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ. Los electrones en el jellium constituyen un ***gas de electrones homogéneo*** (o ***uniforme***). Tomando la derivada funcional de E_{ci}^{LDA}, se obtiene [Ecuaciones (15.124) y (15.125)]

$$v_{ci}^{\text{LDA}} = \frac{\delta E_{ci}^{\text{LDA}}}{\delta\rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r})\frac{\partial\varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial\rho} \tag{15.127}$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de (15.126) y (15.127) como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} en (15.120) y (15.121), un procedimiento que se denomina la ***aproximación densidad local*** (LDA). Se puede demostrar que ε_{ci} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\varepsilon_{ci}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \tag{15.128}$$

donde

$$\varepsilon_i(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}(\rho(\mathbf{r}))^{1/3} \tag{15.129}$$

La parte de correlación $\varepsilon_c(\rho)$ ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función muy complicada $\varepsilon_c^{\mathrm{VWN}}$ de ρ por Vosko, Wilk y Nusair (VWN); *véase Parr y Yang*, Apéndice E; S. H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980). Así,

$$\varepsilon_c(\rho) = \varepsilon_c^{\mathrm{VWN}}(\rho) \tag{15.130}$$

donde $\varepsilon_c^{\mathrm{VWN}}$ es una función. A partir de (15.124), (15.125), (15.126),(15.128) y (15.129), obtenemos (Problema 15.64)

$$v_{ci}^{\mathrm{LDA}} = v_i^{\mathrm{LDA}} + v_c^{\mathrm{LDA}}, \quad v_i^{\mathrm{LDA}} = -[(3/\pi)\rho(\mathbf{r})]^{1/3}, \quad v_c^{\mathrm{LDA}} = v_c^{\mathrm{VWN}} \tag{15.131}$$

$$E_i^{\mathrm{LDA}} \equiv \int \rho\varepsilon_i\, d\mathbf{r} = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\int [\rho(\mathbf{r})]^{4/3}\, d\mathbf{r} \tag{15.132}$$

El método para obtener las cantidades LDA ε_i y ε_c es el siguiente (para ver todos los detalles, *véase Parr y Yang*, Apéndice E). Consideremos un gas de electrones uniforme (UEG) con $\rho(\mathbf{r}) = k$, donde k es algún valor constante. Como se hizo notar tras (15.125), $v_{ci} = v_{ci}(\rho(\mathbf{r}))$, y ya que $\rho(\mathbf{r})$ es una constante para un UEG particular, v_{ci} es una constante para un UEG particular. (Desde luego, v_{ci} tendría diferentes valores para dos UEG con diferentes densidades electrónicas.) En las ecuaciones de Kohn-Sham (15.121) para el sistema de referencia que corresponde a la UEG, la constante v_{ci} se puede omitir sin afectar a las funciones propias (Problema 4.49). También, para un UEG, el segundo término entre corchetes en (15.121) (el potencial externo) debe reemplazarse por la atracción entre el electrón 1 y la carga positiva uniformemente distribuida. Ya que el UEG es eléctricamente neutro, la densidad de carga positiva es igual a la densidad electrónica, y el segundo y tercer términos entre corchetes en (15.121) se cancelan. Así, el término $-\frac{1}{2}\nabla_1^2$ es el único término superviviente en $\hat{h}^{\mathrm{KS}}$ para el UEG. Así, los orbitales KS UEG pueden tomarse como funciones de onda de la partícula libre tridimensional $Ae^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$ [recuérdese (2.30)], donde el valor de A se escoge para dar la densidad electrónica deseada en (15.119). Debido a que el UEG es eléctricamente neutro en cada región del espacio, la suma de las repulsiones electrostáticas entre la mancha de electrones [el tercer término del segundo miembro de (15.120)], las atracciones entre la mancha de electrones y la distribución de carga positiva continua [el primer término del segundo miembro de (15.120) modificado, corresponde a las cargas positivas continuas], y las repulsiones entre partes de la distribución de carga positiva [análoga al término de repulsión internuclear añadido a (15.120)], es cero. Esto deja en el segundo miembro de la expresión de la energía (15.120) solamente el término E_{ci} y el término de la energía cinética $\overline{T}_s$, que se evalúa realmente a partir de los orbitales KS conocidos. Separando E_{ci} en la suma de E_i y E_c [(Ecuación (15.133)], se evalúa E_i a partir de (15.134) y los orbitales KS, con el resultado mostrado en (15.132). Esto deja como incógnita solamente a E_c. Entonces se efectúa una resolución numérica precisa de la ecuación de Schrödinger UEG para obtener la energía para una densidad particular $\rho = k$. Combinando esta energía con los términos de energía KS ya calculados, obtenemos la incógnita E_c para esa ρ. La repetición del procedimiento entero para muchos valores de densidad da la E_c UEG como una función de ρ. A partir de E_i y E_c, obtenemos ε_i y ε_c.

Los funcionales E_i y E_c. Como ayuda para desarrollar funcionales aproximados para usar en DFT KS, el funcional E_{ci} se escribe como suma de un ***funcional de energía de intercambio***, E_i, y un ***funcional de energía de correlación***, E_c:

$$E_{ci} = E_i + E_c \tag{15.133}$$

E_i se define por la misma fórmula usada para la energía de intercambio en la teoría Hartree-Fock, excepto que los orbitales Hartree-Fock están reemplazados por los orbitales de Kohn-Sham. La energía de intercambio Hartree-Fock de una molécula de capa cerrada está dada por los términos de (13.145) que incluyen las integrales de intercambio K_{ij}. Reemplazando los orbitales Hartree-Fock por los orbitales Kohn-Sham en (13.147) para una molécula de capa cerrada, tenemos

$$E_i \equiv -\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j-1}^{n}\langle\theta_i^{\text{KS}}(1)\theta_i^{\text{KS}}(2)|1/r_{12}|\theta_j^{\text{KS}}(1)\theta_i^{\text{KS}}(2)\rangle \tag{15.134}$$

donde el factor $\frac{1}{4}$ proviene del hecho de que en (13.145) sumamos sobre los orbitales, mientras que en (15.134) sumamos sobre los electrones, lo que da cuatro veces el número de términos de la doble suma de (15.134) (Problema 15.65). Ya que, en la práctica, los orbitales KS que se obtienen son más bien muy parecidos a los orbitales Hartree-Fock, la energía de intercambio DFT es próxima a la energía de intercambio Hartree-Fock. Habiendo definido E_i, el funcional de la energía de correlación, E_c, se define como la diferencia entre E_{ci} y E_i; ésto es, $E_c \equiv E_{ci} - E_i$, y (15.133) sigue a esto. Cuando se evalúa E_i usando la definición (15.134) y se evalúa E_c por uno de los modelos disponibles actualmente (como el LDA), se obtienen pobres resultados para las propiedades moleculares. Así, en la práctica es mejor modelar E_i y E_c, debido a que esto da lugar a la cancelación de errores y a mejores resultados. Por tanto, se usa el LDA (o una de sus versiones mejoradas discutidas más tarde) para encontrar E_i y E_c.

E_i y E_c son negativas, siendo $|E_i|$ mucho mayor que $|E_c|$. La definición de E_c en DFT difiere de la definición (11.16) de la energía de correlación en la teoría Hartree-Fock, pero el análisis y los cálculos muestran que las dos cantidades son casi iguales [E.K.U. Gross et al. en B.B. Laird et al. (eds) *Chemical Applications of Density Functional Theory*. American Chemical Society, 1996, Capítulo 3]. Partiendo de densidades electrónicas precisas, obtenidas a partir de funciones de onda MRCI para el Li_2, n_2 y F_2, Gritsenko y colaboradores usaron un procedimiento iterativo para calcular los orbitales KS y las cantidades KS, E_i y E_c para cada una de esas moléculas, a tres distancias internucleares [O.V. Gritsenko et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 5007 (1997)]. Los valores KS E_i y E_c que se obtuvieron eran muy próximos a los correspondientes valores Hartree-Fock (HF), E_i^{HF} y E_c^{HF}, a las distancias internucleares de equilibrio, pero la concordancia entre estas cantidades decrecía conforme aumentaban las distancias internucleares. Para el N_2 a R_e, los valores en hartrees para esas cantidades y para las cantidades de (15.115) son: $E_i = -13.114, E_i^{\text{HF}} = -13.008$; $E_c = -0.475, E_c^{\text{HF}} = -0.469$; $\Delta\overline{T} = 0.329$, $\overline{T} = 109.399$. La energía cinética de correlación $\Delta\overline{T}$ es una parte significativa de E_c.

El método Xα. La siguiente aproximación para E_{ci} da el ***método* Xα** [la X corresponde a *exchange* (intercambio)]). Aquí se omite la contribución de la correlación a E_{ci} (es substancialmente menor en magnitud que la contribución de intercambio), y la contribución de intercambio se toma como

$$E_{ci} \approx E_i^{\text{X}\alpha} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\alpha\int[\rho(\mathbf{r})]^{4/3}\,d\mathbf{r} \tag{15.135}$$

donde α es un parámetro ajustable; se han usado valores de α de $\frac{2}{3}$ a 1. La derivación del funcional (15.135) [Ecuaciones (15.124) y (15.125)] da el potencial de intercambio Xα como $v_i^{\text{X}\alpha} - -(3\alpha/2)(3\rho/\pi)^{1/3}$. Nótese que con $\alpha = \frac{2}{3}$, la expresión Xα (15.135) para E_{ci} llega a ser igual a la parte de intercambio (15.132) de la expresión LDA de E_{ci}. El método Xα da resultados para los cálculos moleculares más bien erráticos, y ha sido substituido por mejores aproximaciones a E_{ci}. El método Xα fue desarrollado por Slater antes del trabajo de Hohenberg, Kohn y Sham, y fue considerado por aquél como una aproximación al método de Hartree-Fock. En ocasiones,

se denomina método de Hartree-Fock-Slater. Sin embargo, el método Xα está mejor considerado como caso especial de DFT.

Realización de los cálculos del funcional de la densidad de Kohn-Sham ¿Cómo se puede efectuar un cálculo del funcional de la densidad molecular, con E_{ci}^{LDA} (o cualquier otro funcional)? Se comienza con una elección inicial para ρ, que usualmente se obtiene por superposición de las densidades electrónicas calculadas de los átomos individuales para la geometría molecular elegida. A partir de la elección inicial de $\rho(\mathbf{r})$, se obtiene una estimación inicial de $v_{ci}(\mathbf{r})$ a partir de (15.127) y (15.131), y esta $v_{ci}(\mathbf{r})$ se usa en las ecuaciones de Kohn-Sham (15.121), que se resuelven para la estimación inicial de los orbitales KS. Resolviendo (15.121), las θ_i^{KS} se desarrollan, usualmente, en términos de una serie de funciones de base, $\chi_r(\theta_i^{\text{KS}} - \sum_{r=1}^{b} c_{ri}\chi_r)$, para dar lugar a ecuaciones que se parecen a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan (13.157) y (13.179), excepto en que los elementos de matriz de Fock $F_{rs} = \langle\chi_r|\hat{F}|\chi_s\rangle$ se reemplazan por los elementos de matriz de Kohn-Sham $h_{rs}^{\text{KS}} = \langle\chi_r|\hat{h}^{\text{KS}}|\chi_s\rangle$, donde $\hat{h}^{\text{KS}}$ es la de (15.122) y (15.123). Así, en lugar de (13.157), en DFT KS con un desarrollo en una base de los orbitales, se resuelven las ecuaciones

$$\sum_{s=1}^{b} c_{si}(h_{rs}^{\text{KS}} - \varepsilon_i^{\text{KS}} S_{rs}) = 0, \qquad r = 1, 2, \ldots, b \tag{15.136}$$

Las funciones de base más comúnmente usadas en cálculos DFT KS moleculares son gausianas contraidas, pero algunos programas DF usan STO u otras funciones de base.

Las ecuaciones KS también pueden resolverse numéricamente sin usar un desarrollo en funciones de base de los orbitales, pero esta opción no se realiza frecuentemente.

Las θ_i^{KS} obtenidas inicialmente se usan en (15.119) para obtener una densidad electrónica mejorada, que a su vez se usa para obtener una v_{ci} mejorada, que entonces se usa en las ecuaciones KS (15.121) para obtener los orbitales KS mejorados, y así sucesivamente. Las iteraciones continúan hasta que no hay un cambio significativo en la densidad y los orbitales KS. Se han llevado a cabo cálculos KS DFT que incluyen iteraciones hasta autoconsistencia, entre el potencial de intercambio-correlación v_{ci} y en los orbitales KS θ_i^{KS} en (15.121). Esto es, así, una clase de cálculo SCF.

Una vez que se ha alcanzado la convergencia en el cálculo, la energía del estado fundamental E_0 en (15.120) se obtiene a partir de los valores a los que ρ y E_{ci}^{LDA} han alcanzado convergencia. El momento dipolar se puede calcular a partir de ρ usando (13.144), y se pueden obtener otras propiedades monoelectrónicas a partir de (13.131). Se han desarrollado gradientes analíticos de la energía para cálculos KS DFT, de forma que la geometría de equilibrio se obtiene fácilmente usando uno de los métodos de la Sección 15.11. Están disponibles las derivadas segundas analíticas de la energía KS DFT, y las frecuencias vibracionales DF se han calculado fácilmente.

Una diferencia significativa entre los cálculos KS DFT y los Hartree-Fock deriva del hecho de que $v_{ci}^{\text{LDA}}(\mathbf{r})$ y versiones de v_{ci} más precisas que el LDA son funciones muy complicadas de las coordenadas. Esto hace imposible evaluar analíticamente las integrales $\langle\chi_r|v_{ci}|\chi_s\rangle$, que intervienen en h_{rs}^{KS}. En lugar de ello, $\langle\chi_r|v_{ci}|\chi_s\rangle$ se evalúa numéricamente calculando la integral en cada punto de la malla de puntos de la molécula y llevando a cabo una suma. [Una aproximación alternativa es desarrollar $v_{ci}(\mathbf{r})$ usando una serie de funciones de base auxiliar (no la misma serie que se usó para desarrollar los orbitales), donde los coeficientes del desarrollo se eligen para dar un buen ajuste por mínimos cuadrados a los valores de $v_{ci}(\mathbf{r})$ evaluada en los puntos de la malla.]

Los cálculos DF que usan bases de orbitales KS deben tratar con los mismos elementos de matriz de Coulomb, J_{rs} [Ecuación (15.13)], que intervienen en los cálculos Hartree-Fock. Por tanto, estos cálculos DF se pueden acelerar y escalar linealmente para moléculas grandes, mediante las mismas técnicas usadas para acelerar los cálculos Hartree-Fock (es decir, métodos directos y semidirectos, desprecio de integrales menores que un valor umbral, métodos del multipolo rápido contínuo y

código en árbol químico cuántico, motor matriz-J). Para detalles, *véanse* las referencias de la Sección 15.5. También se puede usar el método de búsqueda del gradiente conjugado de la matriz densidad para evitar la diagonalización de la matriz de Kohn-Sham.

Las desviaciones de los resultados calculados con KS DFT de los verdaderos valores son debidas al uso de las expresiones aproximadas para E_{ci} y v_{ci} y a las bases inadecuadas. *Véase* el Capítulo 17 para comparaciones detalladas.

Los programas *Gaussian*, Q-Chem, Jaguar, ACES II, Turbomole, MOLPRO, CADPAC y SPARTAN (Sección 15.15) contienen módulos KS DFT. Algunos programas que solamente hacen cálculos KS DFT, son ADF (www.scm.com/), deMon (www.cerca.umontreal.ca/deMon/), DeFT (www.chem.uottawa.ca/DeFT-html) o Dgauss (www.oxmol.co.uk/prods/unichem/cap/ Dgauss.html).

La tecnología de los cálculos DF no está tan madura como la de los cálculos HF, y debido a la variedad de posibles procedimientos usados, los cálculos DF efectuados con dos programas diferentes usando la misma E_{ci} y la misma base, no pueden dar resultados muy diferentes.

La aproximación densidad de espín local (LSDA). Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la ***aproximación densidad de spin local*** (LSDA) da mejores resultados que la LDA. Mientras en la LDA, los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{\text{KS}}$ y $\theta_{i\beta}^{\text{KS}}$; la LDSA es, así, análogo al método UHF (Sección 15.3), que permite diferentes orbitales espaciales Hartree-Fock para electrones con diferentes espines. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines (salvo que haya presente un campo magnético externo), y si el funcional exacto $E_{ci}[\rho]$ fuera conocido no se haría así. Con los funcionales aproximados E_{ci} que se usan en los cálculos DFT KS, es ventajoso permitir la posibilidad de orbitales diferentes para electrones con diferentes espines; de esta forma, mejoramos las propiedades calculadas para especies de capa abierta y especies con geometrías cercanas a la disociación.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina ***teoría del funcional de la densidad espín*** (*Parr y Yang*, Capítulo 8). En la DFT espín, se trata separadamente con la densidad electrónica $\rho^{\alpha}(\mathbf{r})$ debido a los electrones de espín α, y la densidad $\rho^{\beta}(\mathbf{r})$ de los electrones con espín β y funcionales, tales como E_{ci}, se convierten en funcionales de estas dos cantidades: $E_{ci} = E_{ci}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]$. Se trata con ecuaciones de autovalores de Kohn-Sham separadas para los orbitales de espín α y orbitales de espín β, donde esas ecuaciones tienen $v_{ci}^{\alpha} = \delta E_{ci}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]/\delta\rho^{\alpha}$, y de forma similar para v_{ci}^{β}. Para especies como el CH_3 o el O_2 en el estado fundamental triplete, el número n^{α} de electrones α difiere del número de electrones β, de forma que $\rho^{\alpha} \neq \rho^{\beta}$, y DFT espín dará diferentes orbitales para electrones con diferentes espines.

Gunnarsson y Lundqvist hicieron un cálculo DFT espín LSDA de la molécula de H_2, desarrollando los orbitales KS ocupados, usando los OA $1s_a$ y $1s_b$ como funciones de base. Para separaciones internucleares por encima de 3.2 bohrs, obtuvieron que los orbitales KS de energía más baja eran $\theta_{\alpha}^{\text{KS}} = \theta_{\beta}^{\text{KS}} = N(1s_a + 1s_b)$. Sin embargo, para separaciones internucleares mayores de 3.2 bohrs, encontraron que los orbitales KS de energía más baja eran $\theta_{\alpha}^{\text{KS}} = N(1s_a + c1s_b)$ y $\theta_{\beta}^{\text{KS}} = N(c1s_a + 1s_b)$, donde $c < 1$, y c decrece hasta cero conforme la separación internuclear aumenta hasta infinito. Teniendo orbitales KS de electrones con espín α, que difieren de los electrones de espín β permitidos para el H_2, la curva de energía molecular frente a la separación internuclear muestra el comportamiento de disociación apropiado, correspondiente a la disociación de un átomo de hidrógeno con un electrón con espín α y un segundo átomo H con electrón con espín β. [Recuérdese que la función de onda RHF del H_2 se disocia inapropiadamente. La función de onda UHF del H_2 muestra una disociación apropiada (*Szabo y Ostlund*, Sección 3.8.7).]

Como en el método UHF, permitiendo diferentes orbitales KS para electrones con diferentes espines se puede producir una función de onda para el sistema de referencia s que no es una función propia de $\hat{S}^2$, pero esta contaminación de espín es un problema menos importante en el método DFT KS que en el UHF.

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, y el DFT espín se reducirá a la forma ordinaria de DFT.

A pesar del hecho de que ρ en una molécula no es una función de la posición que varíe suavemente, el LDSA trabaja sorprendentemente bien para calcular geometrías de equilibrio molecular, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, incluso de compuestos de los metales de transición, donde los cálculos Hartree-Fock dan, a menudo, pobres resultados. (Para resultados detallados, *véase* el Capítulo 17.) Sin embargo, las energías de atomización molecular LDSA calculadas son muy imprecisas. Las energías de disociación precisas requieren funcionales que vayan más allá del LDSA.

Funcionales del gradiente corregido e híbridos. Los LDA y LDSA están basados en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en el que ρ varía suavemente con la posición. El integrando de la expresión (15.126) para E_{ci}^{LDA} es función solamente de ρ, y el integrando de E_{ci}^{LDSA} es solamente función de ρ^α, y ρ^β. Funcionales que van más allá del objetivo del LDSA, persiguen corregir el LDSA para la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes [Ecuación (5.31)] de ρ^α y ρ^β en el integrando. Así,

$$E_{ci}^{\text{GGA}}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(\mathbf{r}), \rho^\beta(\mathbf{r}), \nabla\rho^\alpha(\mathbf{r}), \nabla\rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \tag{15.137}$$

donde f es una función de las densidades de espín y sus gradientes. Las letras GGA significan ***aproximación del gradiente generalizado***. También se usa el término ***funcional del gradiente corregido***. (A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales "***no locales***", pero, estrictamente hablando, ésta es una mala utilización del significado matemático de no local.) E_{ci}^{GGA} usualmente se desdobla en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{\text{GGA}} = E_i^{\text{GGA}} + E_c^{\text{GGA}} \tag{15.138}$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de los funcionales verdaderos (pero desconocidos) E_i y E_c en varias situaciones límites como guía, con, quizás, algún empirismo añadido.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i, comúnmente empleados son el funcional de Perdew y Wang de 1986 (que no contiene parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988, denotado como B88, Bx88, Becke88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991, PWx91. La forma explícita del funcional de intercambio B88, es

$$E_i^{\text{B88}} = E_i^{\text{LSDA}} - b \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3}\chi_\sigma^2}{1 + 6b\chi_\sigma \text{senh}^{-1}\chi_b} d\mathbf{r} \tag{15.139}$$

donde $\chi_\sigma \equiv |\nabla\rho^\alpha|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\text{senh}^{-1}x = \ln[x + (x^2 + 1)^{1/2}]$, b es un parámetro empírico cuyo valor de 0.0042 unidades atómicas se determinó ajustando las energías de intercambio Hartree-Fock (que son muy próximas a las energías de intercambio KS) de varios átomos, y [*véase* (15.132) y Problema 15.66]

$$E_i^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}]\, d\mathbf{r} \qquad (15.140)$$

El funcional PWx86 (que no tiene parámetros empíricos) y el funcional B88 trabajan aproximadamente igual de bien para predecir las propiedades moleculares.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c, son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP), el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang 1991 (PW91 o PWc91), y el funcional de correlación de Becke llamado Bc95 o B96.

El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) no tiene parámetros empíricos [*Phys. Rev. Lett.*,**77**, 3865 (1996)].

Algunos valores de E_i y E_c en hartrees para el átomo de Ar son (A.D. Becke en *Yarkony*, Capítulo 15): $E_i^{\text{HF}} = -30.19, E_i^{\text{LSDA}} = -27.86, E_i^{\text{B88}} = -30.15; E_c^{\text{HF}} = -0.722$, $E_c^{\text{LSDA}} = -1.431$, $E_c^{\text{PW91}} = -0.768$, donde los valores Hartree-Fock (HF) serán buenas estimaciones de los valores DFT KS.

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la notación BLYP/6-31G* denota un cálculo DF efectuado con el funcional de intercambio de Becke 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, con los orbitales KS expandidos en la base 6-31G*. La letra S (que proviene del método Xα de Slater) denota el funcional de intercambio LSDA (15.140). VWN denota la expresión Vosko-Wilk-Nusair para el funcional de correlación LSDA (realmente, estos investigadores dieron dos expresiones diferentes para E_c^{LSDA}, que a menudo se refieren como VWN3 y VWN5). Así, un cálculo LSDA se puede denotar por las siglas LSDA o por SVWN.

Se usan mucho los funcionales de correlación de intercambio ***híbridos***. Un híbrido funcional mezcla la fórmula (15.134) para E_i con las fórmulas para E_i y E_c del gradiente corregido. Por ejemplo, el popular funcional híbrido B3LYP (o Becke3LYP) (donde el 3 indica un funcional de tres parámetros) viene definido por

$$E_{ci}^{\text{B3LYP}} = (1 - a_0 - a_i)E_i^{\text{LSDA}} + a_0 E_i^{\text{exacto}} + a_i E_i^{\text{B88}} + (1 - a_c)E_c^{\text{VWN}} + a_c E_c^{\text{LYP}} \qquad (15.141)$$

donde E_i^{exacto} (que a veces se denota como E_i^{HF}, ya que usa una definición Hartree-Fock de E_i), viene dado por (15.134), y donde los valores del parámetro $a_0 = 0.20$, $a_i = 0.72$ y $a_c = 0.81$, se eligieron de forma que se obtuviera un buen ajuste a las energías de atomización molecular experimental. El funcional híbrido B3PW91 reemplaza E_c^{LYP} en (15.141) por E_c^{PW91}, y usa el mismo valor de a. El funcional híbrido de un parámetro de Becke, B1B96, (también llamado B1B95), es $E_{ic}^{\text{B1B96}} = E_i^{\text{B88}} + E_c^{\text{B96}} + a_0(E_i^{\text{exacto}} - E_i^{\text{B88}})$, donde el valor del parámetro empírico $a_0 = 0.28$ se obtuvo ajustando las energías de atomización.

Como mejora de los funcionales híbridos de Becke, B3LYP, B3PW91 y B1B96 [A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8554 (1997); H.L. Chmider y Becke, *Chem. Phys.*,**108**, 9624 (1998)] propusieron el funcional híbrido

$$E_{ci} = E_i^{\text{GGA}} + c_i E_i^{\text{exacto}} + E_c^{\text{GGA}} \qquad (15.142)$$

donde c_i es un parámetro, y E_i^{GGA} y E^{GGA_c} son ciertos funcionales GGA que contienen tres y seis parámetros, respectivamente. Los valores de los 10 parámetros en E_{ci} fueron considerados como la serie que dio el mejor ajuste a los datos de energía experimental en la serie de test G2 (Sección 15.21). Usando un método numérico para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham (de forma que se evite el error de truncamiento de la base), Becke obtuvo que el funcional (15.142) dio un error absoluto medio (MAE) de sólo 1.8 kcal/mol para 55 energías de atomización, una mejora significativa sobre el funcional B3PW91, que dio un MAE de 2.4 kcal/mol para esas energías. Sin embargo, Becke concluyó que la gran flexibilidad del funcional (15.142) "implica que se han alcanzado los

límites de precisión de la estructura GGA/intercambio-exacto... Parece que no se alcanzará [un posterior incremento en precisión] por experimentación continuada con GGA particulares, sino que se requerirán nuevas interpretaciones básicas y quizás derivadas de densidad de alto orden".

Se han propuesto algunos otros funcionales que contienen parámetros ajustados a datos moleculares experimentales. El funcional de correlación-intercambio de 21 parámetros de VanVoorhis-Scuseria, VSXC, no tiene mezcla intercambio exacto y funciona ligeramente mejor que B3LYP para calcular energías de atomización, pero ligeramente peor para longitudes de enlace [T. Van Coorhis y G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **109**, 400 (1998)]. Los nueve parámetros en EDF1 (funcional de la densidad empírica, versión 1) se optimizaron específicamente para usarlos con la base, más bien pequeña, 6-31G*, [R. D: Adamson, P.M.W. Gill y J.A.Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **284**, 6 (1998)]. EDF1 trabaja bastante bien en el cálculo de energías de atomización, y no se mejoró significativamente mediante mezclan de intercambio exacto.

Kafafi propuso el funcional de correlación-intercambio híbrido K2-BVWN (partiendo de Kafafi de 2 parámetros, Becke, Vosko-Wilk-Nusair) [S.A. Kadafi, *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 10404 (1998)]. Los cálculos K2-BVWN/6-311+G(2df) de $\Delta H^0_{f,298}$ de 350 especies dieron un MAE de solo 1.4 kcal/mol, comparable a los resultados del método G2, computacionalmente mucho más exigente (Sección 15.21).

Yendo más allá del GGA, Becke introdujo un funcional de correlación-intercambio de 10 parámetros, donde f en (15.137) es una función no sólo de las densidades y sus gradientes, sino también de $\nabla^2\rho_\alpha, \nabla^2\rho_\beta$ y los gradientes de los orbitales KS [A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **109**, 2092 (1998); H.L. Schmider y A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8188 (1998)]. Este funcional tiene un MAE de 1.54 kcal/mol para 55 energías de atomización, comparables con 1.79 kcal/mol para el funcional GGA de 10 parámetros de Becke, pero el uso de derivadas elevadas de ρ aumenta el tiempo de cálculo requerido, y Becke concluye que "falta ver si el DFT de orden elevado ofrece suficientes ventajas para suplantar al GGA".

Los funcionales de gradiente corregido y los funcionales híbridos no sólo dan buenas geometrías de equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también, energías de atomización molecular generalmente precisas. Por ejemplo, BLYP/6-311+G(2d,p) y los cálculos B3LYP/6-311+G(2d,p) para datos G2 dieron un MAE de 3.9 y 3.1 kcal/mol, respectivamente (*véase Foresman y Frisch*, Capítulo 7). Globalmente, los funcionales híbridos parecen dar la mejor calidad. *Véase* el Capítulo 17 para detalles.

Haciendo cálculos DF con funcionales que van más allá del LDSA, los químicos cuánticos a veces trampean un poco al resolver las ecuaciones (15.121) para los orbitales KS, usando solamente la forma LSDA de v_{ci}. Calculan la energía (y el gradiente de energía si se hace optimización de la geometría) usando (15.120) con los orbitales KS LSDA y densidad electrónica y la E_{ci} GGA o híbrida. Este procedimiento (llamado *perturbativo*, ya que parece un cálculo de la teoría de perturbaciones de $E^{(0)} + E(1)$, usando el Hamiltoniano verdadero con la función de onda de orden cero) ahorra considerable tiempo de cálculo, con un coste de errores, más bien pequeños, en la energía DFT y en las propiedades moleculares. Sin embargo, es preferible que los orbitales KS se obtengan usando el mismo funcional que el usado para calcular la energía. Cuando se hace esto, se dice que el cálculo ha sido llevado a cabo *de forma autoconsistente*.

El pasado y el futuro del DFT. El trabajo de Hohenberg, Kohn y Sham, fue publicado en 1964 y 1965. [Para un informe personal, *véase* P.C. Hohenberg, W. Kohn y L.J. Sham, *Adv. Quantum Chem.*, **21**, 7 (1990).] Muy poco después de esto, los físicos aplicaron el DFT KS usando el LSDA para estudiar los sólidos con considerable éxito, y el DFT llegó a ser el método dominante a la hora de efectuar cálculos mecanocuánticos en sólidos. Los químicos fueron más bien lentos en la aplicación del DFT a las moléculas, debido a dificultades numéricas para hacer cálculos moleculares DFT fiables, la falta de programas de cálculo DFT moleculares ampliamente disponibles y, quizás

en parte como reacción de frustración con el método Xα, que había sido muy alabado por algunos de sus profesionales. Las dificultades numéricas fueron resueltas alrededor de 1980, y los cálculos moleculares LSDA DFT en 1980, obtuvieron buenos resultados para geometrías moleculares, pero fallaron para dar energías de disociación precisas.

El siguiente avance en importancia en DFT fue la introducción de funcionales de gradiente corregido en la mitad de los años ochenta, que Becke encontró para dar energías de disociación precisas. También en 1988, fueron implementados en DFT los gradientes analíticos, facilitando enormemente el cálculo de las geometrías moleculares. El libro DFT de 1989 de *Parr y Yang* ayudó a atraer la atención de los químicos cuánticos hacia el DFT. En 1993, se añadió la posibilidad de cálculos DF en los populares programas *Gaussian*. En la mitad de los años noventa, los cálculos DFT moleculares experimentaron un crecimiento explosivo.

DFT tiene la ventaja de permitir que se incluyan los efectos de correlación en los cálculos que consumen aproximadamente el mismo tiempo que los cálculos Hartree-Fock, que no incluyen correlación. Un artículo de revisión de 1996 [M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* ,**100**, 13220 (1996)] dio las siguientes estimaciones aproximadas del número máximo de átomos de la primera fila, no hidrógenos, en una molécula sin simetría para las que se podrían efectuar 10 evaluaciones de energía y gradiente, en una estación de trabajo de calidad, usando una base DZP y varios métodos:

FCI	CCSD(T)	CCSD	MP2	HF	KS DFT
2	8 a 12	10 a 15	25 a 50	50 a 200	50 a 200

El que DFT KS se clasifique como un método ab initio es un tema de debate. Si la E_{ci} fuera conocida y usada, entonces DFT KS sería un método ab initio. Sin embargo, la verdadera E_{ci} es desconocida, y debe reemplazarse por una E_{ci} modelo, como la LSDA o LSDA con correcciones de gradiente. Algunos podrían considerar que el uso de E_{ci}^{LSDA} descalifica al DFT KS como método ab initio, pero otros no piensan así. Algunos de los funcionales de gradiente corregido contienen parámetros empíricos, y en los funcionales híbridos, las constantes de mezcla se determinan empíricamente. El uso de funcionales con parámetros determinados empíricamente claramente descalifica a un método como método ab initio, pero el número de parámetros usado en esas versiones de DFT es un poco mayor que el usado en las teorías semiempíricas comunes, como AM1 o PM3 (Sección 16.5), que usa diferentes parámetros para cada clase de átomos, lo cual no es cierto en DFT. El método DFT KS se considera, usualmente, en una categoría aparte, distinta de la de los métodos ab initio como HF, CI, MP y CC.

A pesar del éxito, DFT no es una panacea. Algunos inconvenientes y fallos del DFT son los siguientes.

La teoría de Hohenberg-Kohn-Sham es básicamente una teoría del estado fundamental. Se han desarrollado versiones DFT KS aplicables a estados excitados [*véase* Parr y Yang. Sección 9.2; K. Burke y E.K.U. Gross en D. Joubert (ed.), *Density functionals*, Springer, 1998], pero la teoría no ha alcanzado el punto que permite que se efectúen cálculos precisos y prácticos de estados moleculares individuales excitados. (Se puede usar DFT para calcular el estado más bajo de cada simetría; por ejemplo, se puede calcular el estado singlete más bajo y el estado triplete más bajo.)

Debido a que se usan funcionales aproximados, el DFT KS no es variacional, y puede dar lugar a una energía más baja que la energía del estado fundamental verdadera. Por ejemplo, una optimización de la geometría del H_2O B3P86/6-31G**, da una energía de -76.60 hartrees, que hay que comparar con la energía verdadera no relativista de -76.44 hartrees (Tabla 15.2). Los cálculos con los funcionales de gradiente corregido son consistentes en tamaño.

La E_{ci} verdadera contiene una corrección de autointeracción que cancela exactamente la energía de autointeracción en $\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1\rho(\mathbf{r}_2)r_{12}^{-1}d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, pero los funcionales actualmente usados no están completamente libres de autointeracción. Debido al error de autointeracción, los funcionales usualmente disponibles dan curvas $U(R)$ muy incorrectas a grandes distancias internucleares para iones

radicales simétricos tales como H_2^+, He_2^+ y F_2^+, y sobreestima la interacción intermolecular en algunos complejos de transferencia de carga [Y. Zhang y W. Yang *J. Chem. Phys.*, **109**, 2604 (1998)].

Los funcionales DFT KS actualmente disponibles, a menudo no dan buenos resultados para las energías de activación de las reacciones.

Pese a que DFT KS obtiene buenos resultados para la mayor parte de las propiedades moleculares con los funcionales disponibles en el presente, no puede igualar la precisión que se puede alcanzar con métodos como CCSD(T) y QCISD(T). Desde luego, CCSD(T) y QCISD(T) están limitados a tratar con moléculas pequeñas, mientras que DFT pueden manejar moléculas más bien grandes.

Con métodos tales como CC, CI y MP, la forma de alcanzar resultados más precisos es clara. Se usa una base grande y se va a órdenes elevados de correlación (CCSD, CCSDT, ...; CISD, CISDT, ...; MP2, MP3,...), aunque el alcance de la investigación para una molécula de un tamaño dado, está limitado por la potencia de cálculo disponible actualmente. En DFT KS, no está clara la vía para construir funcionales E_{ci} más precisos; se deben probar uno a uno nuevos funcionales para ver cuál de ellos da mejores resultados.

Muchos de los funcionales E_{ci} actualmente usados fallan para las moléculas de van der Waals. Por ejemplo, los funcionales BLYP, B3LYP y BPW91 no predicen energía de enlace en el He_2 y el Ne_2. Sin embargo, el funcional PBE trabaja medianamente bien en este caso [Y. Zhang et al., *J. Chem. Phys.*, **107**, 7921 (1997)], como también lo hace el funcional K2-BVWN. También Adams y Barone modificaron los parámetros del funcional de intercambio PW91 para dar el funcional de intercambio de Perdew-Wang (mPW) y obtener que el funcional híbrido $E_{ci} = 0.75E_i^{\text{mPW91}} + 0.25E_i^{\text{exacta}} + E_c^{\text{PW91}}$ (llamado mPW1PW) funciona bastante bien para el He_2 y el Ne_2 y trabaja bien para longitudes de enlace, energías de atomización y frecuencias vibracionales de moléculas ordinarias [C. Adamo y V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **108**, 664 (1998)].

Pese a que los funcionales del gradiente corregido e híbridos usualmente dan buenos resultados para las propiedades moleculares, las formas disponibles actualmente de estos funcionales son conocidas por tener errores significativos. DFT muestra que las E_i, E_c, v_i y v_c deben satisfacer ciertas condiciones, y que todos los funcionales actualmente disponibles violan al menos alguna de esas condiciones [*véase* C. Filipi et al., en J. M. Seminario (ed.), *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Elsevier, 1996, página 295]. El teorema de Hohenberg-Kohn aplicado al sistema de referencia de electrones no interactuantes nos asegura que la densidad electrónica verdadera del estado fundamental determina el potencial externo v_i en (15.122). Se han inventado métodos iterativos que tienen una densidad electrónica molecular del estado fundamental muy precisa, obtenida a partir de cálculos de alto nivel (por ejemplo, CI) y lo usan para calcular v_s para el correspondiente sistema de referencia. A partir de V_s, podemos usar (15.121) y (15.122) para encontrar $v_{ci}(\mathbf{r})$. La precisa v_{ci} obtenida a partir de una ρ precisa para un átomo o molécula particular se puede comparar, entonces, con las v_{ci} obtenidas de las E_{ci} actualmente usadas. Los resultados muestran que las v_{ci} actualmente usadas tienen un error substancial [M. E. Mura, P.J. Knowles y C.A. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9659 (1997); E.J. Baerends et al., en B.B. Laird et al. (eds.) *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, American Chemical Society, 1996, Capítulo 2].

Actualmente, se está trabajando mucho en la difícil tarea de desarrollar funcionales E_{ci} mejorados.

Kohn y Sham tomaron E_{ci} como un funcional de la densidad ρ. Un procedimiento alternativo, el método *potencial efectivo optimizado* (OEP), toma E_{ci} como un funcional de los orbitales KS ocupados, con la esperanza de que esto hará más fácil el desarrollo de funcionales precisos. El método OEP da lugar a ecuaciones que son difíciles de resolver. Kreiger, Li e Iafrate (KLI) desarrollaron una

aproximación precisa para las ecuaciones OEP, para hacerlas más fáciles de tratar, y el método KLI ha dado buenos resultados en los cálculos DF en átomos [J.B. Krieger, Y. Li y G.I. Iafrate en E.K.U. Gross y R.M. Dreizler (eds.), *Density Functional Theory*, Plenum, 1995, páginas 191-216].

Algunos defensores de la DFT creen que desplazará a los métodos de Hartree-Fock y Hartree Fock basado en los métodos de correlación (MP, CC, CI), y que llegará a ser dominante en la realización de cálculos quimicocuánticos y el principal método para interpretar teóricamente los conceptos químicos. [DFT se ha usado para proporcionar definiciones cuantitativas de conceptos químicos tales como electronegatividad, rigidez y flexibilidad y reactividad; *véase* Parr y Yang, Capítulos 5 y 10; y W. Kohn, A.D. Becke y R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **100**, 12974 (1996).]

15.21 MÉTODOS COMPUESTOS PARA CÁLCULOS DE ENERGÍA

Una meta deseable es calcular una energía termodinámica, como la energía de de atomización molecular o la entalpía de formación, con precisión química, lo cual significa una precisión de 1 kcal/mol. Los funcionales actualmente disponibles en DFT no pueden hacer esto. Métodos de alto nivel, como CCSD(T), QCISD(T), CISDTQ y MP96 con bases grandes, pueden hacerlo, pero son mucho más costosos de realizar, excepto para moléculas muy pequeñas. El objetivo de los métodos compuestos G3 y CBS discutidos en esta sección es lograr 1 kcal/mol de precisión con un tiempo de cálculo que permita cálculos de moléculas con varios átomos diferentes del hidrógeno.

Estos métodos compuestos usan una serie de cálculos ab initio más correcciones empíricas. El ***método Gaussian-3(G3)*** (así llamado debido a que es una mejora de los métodos G1 y G2) está diseñado para dar un resultado muy próximo al que se obtendría mediante un cálculo QCISD(T)/G3 grande en mucho menos tiempo de computador que el requerido para este tipo de cálculo [L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov y J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7764 (1998)]; G3 grande es una versión mejorada de la base 6-311+G(3df,2p). En el método G3, la energía del punto cero se obtiene escalando las frecuencias obtenidas en un cálculo de frecuencias HF/6-31G* con el factor 0.893. Todos los cálculos subsiguientes se hacen para la geometría optimizada obtenida en un cálculo MP2/6-31G*. Luego, se calcula una energía base E^{base} a partir de un cálculo MP4/6-31G(d). Entonces se obtienen varias correcciones a E^{base} como diferencias entre E^{base} y las energías obtenidas mediante cálculos de punto simple MP4/6-31+G(d), MP4/6-31G(2df,p), QCISD(T)/6-31G(d), y MP2/G3 grandes. Estas correcciones se añaden a E^{base}, y se añade también una corrección empírica (de "alto nivel") de $-An_{\text{apareados}} - Bn_{\text{desapareados}}$ hartrees, para corregir la incompletitud de la base. Aquí, $n_{apareado}$ es el número de pares de electrones de valencia de la molécula, y $n_{\text{desapareados}}$ es el número de electrones desapareados; A y B son parámetros empíricos con $A = 0.0006386$, y $B = 0.0002977$ para moléculas, y $A = 0.0006219$, y $B = 0.0001185$ para átomos. Las diferentes correcciones a E^{base} permiten los efectos de la inclusión de funciones de base difusas, funciones de base de polarización y elevados niveles de correlación electrónica.

G2 [L.A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991)], el predecesor de G3, usa una base grande en la mayor parte de los cálculos de simple punto, de modo que es más lenta que G3. G3 usa un cálculo full MP2/G3 grande, mientras que el cálculo correspondiente en G2 es un cálculo MP2 de core congelado. G3 incluye correcciones espín-órbita para las energías atómicas, lo que G2 no hace. G2 usa las mismas correcciones de alto nivel para átomos y para moléculas.

Los cálculos MP4 son los pasos que más tiempo consumen en los métodos G2 y G3, y está limitada su aplicabilidad a moléculas más bien pequeñas. Los métodos G2(MP2) y G3(MP2) [L.A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, **98**, 1293 (1993); L.A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, **110**,

4703 (1999)] son modificaciones de G2 y G3 que reemplazan los cálculos MP4 por cálculos MP2, acelerando, por tanto, los cálculos y permitiendo que se traten moléculas más bien grandes.

Los métodos CBS-Q, CBS-q y CBS-4 son variantes de los métodos compuestos ***CBS*** (serie base completa), propuestos para cálculos de moléculas, que contienen los átomos de H y Ar. Esos métodos usan procedimientos especiales diseñados para extrapolar las energías calculadas en el límite de la base completa. Al igual que G2, los métodos CBS incluyen varios cálculos de correlación efectuados para la geometría optimizada a un nivel bajo de la teoría. El cálculo de alto nivel usado es QCISD(T)/6-31+G† (la base 6-31+G† es una versión ligeramente mejorada de 6-31G*) en el método CBS-Q, QCISD(T)/6-31G en el método CBS-q, y MP4(SDQ)/6-31G en el método CBS-4. Como en G3, los métodos CBS contienen correcciones empíricas. Para detalles, *véase* J. W. Ochterski, G.A. Petersson y J.A. Montgomery, *J. Chem. Phys*, **104**, 2598 (1996).

Par comprobar la precisión del método G2, sus creadores usaron una serie de datos termodinámicos determinados precisamente (la ***serie G2***), que consta de 55 energías de atomización, 38 potenciales de ionización, 25 afinidades electrónicas y 7 afinidades protónicas de moléculas pequeñas. Un ***serie test de G2 extendida*** consta de 148 calores de formación, $\Delta H^\circ_{f,298}$ [L.A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, **106**, 1063 (1997)]. Para la serie G2 de 125 diferencias de energía, los errores absolutos medios en kcal/mol son 2.0 para B3LYP/6-311+G(2d,p) [Ochterki et al., *J. Chem. Phys.*, **104**, 2598 (1996)]. Para la serie G2 extendida de 148 calores de formación en fase gaseosa, los errores absolutos medios en kcal/mol son

G3	G3(MP2)	G2	CBS-Q	G2(MP2)	CBS-q	CBS-4
0.9	1.2	1.6	1.6	2.0	2.1	3.1

y los tiempos de cálculo relativos requeridos para los cálculos del benceno son 1 para G3(MP2), 3 para G2(MP2), 8 para G3 y 15 para G2 [L. A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*, **110**, 4703 (1999); *J. Chem. Phys.*, **108**, 692 (1998)]. Los métodos compuestos de esta sección se han aplicado a moléculas tan grandes como el naftaleno.

15.22 EFECTOS DEL DISOLVENTE

Hasta aquí, hemos tratado la mecánica cuántica del estado estacionario de una molécula aislada. Las propiedades moleculares así calculadas son apropiadas para las moléculas en fase gaseosa que no se encuentren a elevada presión. Sin embargo, la mayor parte de la química y bioquímica tiene lugar en disolución, y el disolvente puede tener un efecto mayor sobre la posición del equilibrio químico y las velocidades de reacción. (Para una revisión de los efectos del disolvente sobre las velocidades, equilibrio, espectros de IR, UV y RMN, *véase* C. Reichardt, *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*, VCH, 1988.) Examinemos ahora los efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares y termodinámicas.

Consideremos una disolución diluida de una molécula polar de soluto M en un disolvente polar S; por ejemplo, una solución de CH_3Br en agua. Las moléculas de agua próximas a la cara CBr de una molécula de soluto tenderán a estar orientadas con sus átomos de hidrógeno cargados positivamente dirigidos al átomo de Br cargado negativamente, mientras que las moléculas de agua de la cara H_3C de una molécula de soluto tenderán a estar orientadas con sus átomos de O cargados negativamente dirigidos al grupo metilo. Además, el momento dipolar de una molécula de soluto inducirá un momento dipolar en las proximidades de cada molécula de disolvente que añade un momento dipolar permanente. El resultado neto de estos efectos de orientación e inducción es que el disolvente adquiere una polarización global en la región de cada molécula de soluto. El disolvente polarizado genera un campo eléctrico, llamado ***campo de reacción***, para cada molécula de soluto.

El campo de reacción distorsiona la función de onda electrónica molecular de soluto con respecto a la correspondiente en fase gaseosa, produciendo, por tanto, un momento dipolar inducido que se suma al momento dipolar permanente en fase gaseosa de M. El momento dipolar aumentado de M polariza posteriormente al disolvente; y así sucesivamente.

A causa del momento dipolar adicional inducido por el campo de reacción del disolvente, una molécula polar tendrá un momento dipolar mayor en un disolvente polar que en fase gaseosa. Además, el momento dipolar de la molécula de soluto fluctuará con el tiempo, conforme fluctúen las orientaciones de las moléculas de disolvente próximas. Por ejemplo, para una molécula soluto de agua en el disolvente agua (esto es, para agua pura), una simulación de dinámica molecular en la cual las interacciones intermoleculares se modelan situando las cargas puntuales positivas fluctuantes sobre cada átomo de H y la carga negativa fluctuante sobre cada eje C_2 molecular cercano a cada átomo de O e incluyendo un potencial intermolecular de Lennard-Jones 6-12 entre cada par de átomos de O (el modelo TIP4P-FQ, acreditado para el potencial intermolecular transferible con cuatro sitios de interacción y cargas fluctuantes), da el momento eléctrico dipolar medio $\langle\mu\rangle$ a 25°C y 2.6 D (que hay que comparar con los 1.85 D de la fase gaseosa) y da una distribución de los momentos dipolares con una anchura total a la mitad del máximo de 0.5 D [S.W. Rick, S.J. Stuart y B.J. Berne, *J. Chem. Phys.*, **101**, 6141 (1994)]. Un valor experimental para la fase líquida $\langle\mu\rangle$ del agua no está disponible, pero ya que esta simulación dio buenos resultados para la constante dieléctrica, y ya que otras simulaciones con diferentes modelos dan resultados similares para $\langle\mu\rangle$, podemos confiar, razonablemente, en los resultados para $\langle\mu\rangle$.

La función de onda electrónica molecular y todas las propiedades moleculares en disolución diferirán en alguna extensión de sus correspondientes en fase gaseosa.

La vía rigurosa para tratar los efectos del disolvente sobre las propiedades moleculares es llevar a cabo cálculos mecanocuánticos en sistemas que constan de una molécula de soluto rodeada de muchas moléculas de disolvente, y tomar un adecuado promedio sobre las orientaciones para obtener las propiedades promedio a una temperatura y presión particulares. Un cálculo de este tipo es, usualmente, impracticable.

Quizás la vía más común para calcular los efectos del disolvente es usar un ***modelo de disolvente continuo***. Aquí, la estructura del disolvente se ignora, y el disolvente se modela como un dieléctrico continuo de extensión infinita, que rodea una cavidad que contiene la molécula de soluto M. (Un dieléctrico es un no conductor de la electricidad.) El dieléctrico continuo se caracteriza por su *constante dieléctrica* (llamada también *permitividad relativa*, ε_r, cuyo valor es la constante dieléctrica experimental del disolvente a la temperatura y presión de la disolución. La molécula de soluto puede tratarse clásicamente como un conjunto de cargas que interactúan con el dieléctrico o puede tratarse mecanocuánticamente. En el tratamiento mecanocuántico, la interacción entre una molécula de soluto M y el continuo dieléctrico que la rodea, se modela mediante un término $\hat{V}_{\text{int}}$ que se añade al Hamiltoniano electrónico molecular (de nucleos fijos) $\hat{H}_{\text{M}}^{(0)}$, donde $\hat{H}_{\text{M}}^{(0)}$ es para M en el vacío.

En la implementación mecanocuántica usual del modelo de solvatación continuo, se permite que cambien la función de onda electrónica y la densidad de probabilidad electrónica de la molécula de soluto M al pasar de fase gaseosa a fase disolución, de forma que se alcance la autoconsistencia entre la distribución de carga M y el campo de reacción del disolvente. Cualquier tratamiento en el que se alcance la autoconsistencia, se denomina modelo del ***campo de reacción autoconsistente***. Existen muchas versiones de los modelos SCRF. Difieren en cómo eligen el tamaño y la forma de la cavidad que contiene la molécula de soluto M y en cómo calculan $\hat{V}_{\text{int}}$.

El método de Onsager cuántico SCRF. En el método ***dipolo-en-una-esfera*** (también denominado ***Onsager-cuántico*** o Born-Kirkwood-Onsager) SCRF, la cavidad molecular es una esfera de radio a, y la interacción entre la distribución de carga molecular y el campo de reacción

se calcula aproximando la distribución de carga molecular como un dipolo eléctrico localizado en el centro de la cavidad, con el momento eléctrico dipolar $\boldsymbol{\mu}$. En 1936, Onsager demostró que el campo eléctrico en la cavidad (el campo de reacción) producido por la polarización del disolvente por $\boldsymbol{\mu}$ es (en unidades atómicas)

$$\mathbf{E}_R = \frac{2(\varepsilon_r - 1)}{(2\varepsilon_r + 1)a^3}\boldsymbol{\mu} \tag{15.143}$$

La energía potencial de la interacción electrostática entre $\boldsymbol{\mu}$ y el campo de reacción $\mathbf{E}_R$ es $\hat{V}_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{E}_R$. El correspondiente operador mecanocuántico en unidades atómicas es

$$\hat{V}_{\text{int}} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}_R, \qquad \hat{\boldsymbol{\mu}} = -\sum_i \mathbf{r}_i + \sum_\alpha Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha \tag{15.144}$$

donde el operador momento eléctrico dipolar se tomó de (13.143).

En un cálculo Onsager-cuántico SCRF, se comienza usando un método como HF, DFT, MP2 o cualquier otro, para calcular una densidad de probabilidad electrónica $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ para la molécula aislada, preferiblemente a una geometría optimizada. [$\rho^{(0)}$ se calcula a partir de (13.128) con un método basado en la función de onda, o a partir de (15.119) en DFT.] Entonces, se calcula el momento eléctrico dipolar en el vacío a partir de (13.144) como $\boldsymbol{\mu}^{(0)} = -\int \rho^{(0)}(\mathbf{r})\mathbf{r}d\mathbf{r} + \sum_\alpha Z_\alpha \mathbf{r}_\alpha$. Entonces, $\boldsymbol{\mu}^{(0)}$ se usa en (15.143) para dar una estimación inicial $\mathbf{E}_R^{(0)}$, del campo de reacción. A partir de $\mathbf{E}_R^{(0)}$ se calcula una estimación inicial del operador $\hat{V}_{\text{int}}^{(0)}$, se resuelven las ecuaciones del método cuántico que se esté usando, y se obtiene una densidad de probabilidad electrónica $\rho^{(1)}$.

Por ejemplo, supongamos que se ha usado el método de Hartree-Fock. Se encuentra que la parte de $\hat{V}_{\text{int}}$ de (15.144) que incluye al electrón 1 se suma al operador de Fock $\hat{F}(1)$ de las ecuaciones de Hartree-Fock (13.148) para dar ecuaciones como las de Hartree-Fock

$$[\hat{F}(1) + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{E}_R]\phi_i(1) = \varepsilon_i\phi_i(1)$$

para los orbitales, en presencia del campo de reacción. Ya que los núcleos están fijos cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger electrónica, la interacción $-\sum_\alpha Z_\alpha \mathbf{R}_\alpha \cdot \mathbf{E}_R$ de las cargas nucleares con el campo de reacción es un término constante, que, como V_{NN} en (13.6), aparece en la energía electrónica, pero no en la ecuación para los orbitales. En DFT, el operador de Kohn-Sham se modifica de forma similar.

A partir de $\rho^{(1)}$, se calcula a partir de (13.144) un valor $\boldsymbol{\mu}^{(1)}$ para el momento dipolar molecular que permite el efecto de $\mathbf{E}_R^{(0)}$. Usando $\boldsymbol{\mu}^{(1)}$ en (15.143), se obtiene una estimación mejorada $\mathbf{E}_R^{(1)}$ para el campo de reacción. Entonces se usa un mejorado $\hat{V}_{\text{int}}^{(1)} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}_R^{(1)}$ para resolver para una densidad electrónica mejorada. Y así sucesivamente. Se continúan las iteraciones hasta que no hay más cambios en ρ, $\boldsymbol{\mu}$ y $\mathbf{E}_R$. La geometría molecular se reoptimiza en presencia del campo de reacción, pero este paso se omite a veces, ya que los cambios en la geometría de la fase gaseosa a la fase disolución son usualmente pequeños.

Si las especies de soluto tienen carga neta Q, el término constante $-(\varepsilon_r - 1)Q^2/\varepsilon_r a$ (calculado primeramente por Born), se suma a V_{NN}.

En el método de Onsager-cuántico, una molécula de soluto sin cargar que no tiene momento dipolar permanente, no se ve afectada por el disolvente. En realidad, el cuadrupolo y momentos elevados del soluto interactuarán con el disolvente para dar el campo de reacción.

Con $\hat{V}_{\text{int}}$ incluido en el Hamiltoniano, se obtiene una energía electrónica molecular (incluyendo la repulsión nuclear) $U^{(f)}$ que es un valor propio de $\hat{H}_{\text{M}}^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}}$. Tenemos entonces que $U^{(f)} = \langle\psi^{(f)}|\hat{H}_{\text{M}}^{(0)} + \hat{V}_{\text{int}}|\psi^{(f)}\rangle$, donde $\psi^{(f)}$ es la función de onda electrónica final de M, obtenida cuando se alcanza la autoconsistencia. La energía electrónica molecular en el vacío es $U^{(0)} = \langle\psi^{(0)}|\hat{H}_{\text{M}}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle$. Así,

$$U^{(f)} = \langle \psi^{(f)} | \hat{H}_{\rm M}^{(0)} + \hat{V}_{\rm int}\ \psi^{(f)} \rangle, \qquad U^{(0)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_{\rm M}^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$$

La energía $U^{(f)}$ incluye la energía de la interacción del soluto con el campo de reacción producido por el disolvente, pero hay otra contribución de la energía que también debe incluirse. Se trata del cambio de energía del disolvente que resulta de la polarización existente por el soluto. El trabajo requerido para polarizar el disolvente se puede demostrar que es

$$E_{\rm pol} = -\tfrac{1}{2}\langle \psi^{(f)} | \hat{V}_{\rm int} | \psi^{(f)} \rangle \tag{15.145}$$

Energía de solvatación de Gibbs. El cambio de energía libre de Gibbs estándar, $\Delta G^\circ_{\rm solv}$, para la solvatación de las especies de soluto M en el disolvente S a una temperatura particular, se define como ΔG° para el proceso de M en fase gas más S en fase líquida pasando a una disolución de M en S. Los estados estándar usados más comúnmente en la definición de $\Delta G^\circ_{\rm solv}$ son los siguientes. El estado soluto estándar es el estado ficticio con el soluto a una concentración de 1 mol por litro en el disolvente, pero con el soluto experimentando solamente interacciones con las moléculas del disolvente y no con otras moléculas de soluto (lo que podría ser cierto en una disolución diluida ideal). Estos estados estándar no son los usados más comúnmente en termodinámica. Existe confusión en la literatura, ya que la gente que trata con las energías de solvatación, a menudo no especifica qué estados estándar usa.

Los tratamientos teóricos de $\Delta G^\circ_{\rm solv}$ lo separan en varias componentes. La ***contribución electrostática*** $\Delta G^\circ_{\rm solv,el}$ a $\Delta G^\circ_{\rm solv}$ resulta de las interacciones electrostáticas entre el soluto y el disolvente. Se puede demostrar que $\Delta^\circ_{\rm solv,el}$ se puede obtener a partir de cálculos SCRF como sigue

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\rm solv,el} &= (U^{(f)} + E_{\rm pol}) - U^{(0)} = (U^{(f)} - \tfrac{1}{2}\langle \psi^{(f)} | \hat{V}_{\rm int} | \psi^{(f)} \rangle - U^{(0)} \\ &= \langle \psi^{(f)} | \hat{H}_{\rm M}^{(0)} + \tfrac{1}{2}\hat{V}_{\rm int} | \psi^{(f)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | \hat{H}_{\rm M}^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle \end{aligned} \tag{15.146}$$

(Ya que $\Delta G^\circ_{\rm solv}$ se expresa sobre una base por mol, los segundos miembros de estas ecuaciones se multiplicarán por la constante de Avogadro, N_A.) Si bien la energía es al mismo tiempo una propiedad macroscópica y molecular, la entropía y la energía libre son propiedades macroscópicas, pero no moleculares. El modelo del contínuo dieléctrico usa la propiedad macroscópica ε_r del disolvente, y el tratamiento macroscópico del disolvente nos permite encontrar una propiedad macroscópica. El tratamiento dieléctrico continuo de solvatación es un tratamiento combinado mecanocuántico y mecánico-estadístico.

Además de la contribución electrostática a $\Delta G^\circ_{\rm solv}$, hay las siguientes contribuciones. La contribución de ***cavitación*** $\Delta G^\circ_{\rm solv,cav}$ es el trabajo necesario para formar las cavidades en el disolvente que están ocupadas por las moléculas de soluto. La contribución de ***dispersión*** $\Delta G^\circ_{\rm solv,dis}$ resulta de las atracciones de dispersión de London entre las moléculas de soluto y las de disolvente. La contribución de ***repulsión*** $\Delta G^\circ_{\rm solv,rep}$ (a menudo llamada contribución de repulsión-intercambio) resulta de las repulsiones mecanocuánticas entre las moléculas de soluto y las de disolvente. La contribución al ***movimiento molecular*** (o ***térmico***) es $\Delta G^\circ_{\rm solv,mm} = -RT\ln(z_{\rm M(sln)}/z_{\rm M(g)})$, donde $z_{\rm M(sln)}$ y $z_{\rm M(g)}$ son las funciones de partición molecular de M en la disolución y en el gas a la temperatura T, y donde se han usado estados estándar de 1 mol/L en el gas y en la disolución. Esta contribución resulta de cambios en los movimientos moleculares cuando se pasa de la fase gas a la de disolución. (Recuérdese la fórmula mecánico-estadística $A - U_0 = -kT\ln Z$ para la energía libre de Helmholtz, donde Z es la función de partición canónica y U_0 es la energía interna en el cero absoluto, con todas las moléculas en el nivel de energía más bajo.) Hay también una contribución $P\Delta V$ resultante de la diferencia entre ΔA y ΔG, que es despreciable. Algunos investigadores incluyen también una contribución de interacciones estructurales específicas, tales como enlace de hidrógeno, entre las moléculas de soluto y disolvente. Mucha parte del efecto del enlace de hidrógeno se incluye en la contribución electrostática.

Se han propuesto varios métodos para calcular $\Delta G^\circ_{solv,cav}$. La fórmula *teoría de partículas escaladas* (deducidas por Reiss, Frisch, Helfand y Lebowitz y aplicadas primeramente a un soluto en disolución por Pierotti) calcula $\Delta G^\circ_{solv,cav}$ a partir de los radios de las moléculas de soluto y las del disolvente (supuestas esféricas), el número de moléculas de disolvente por unidad de volumen, la temperatura y la presión [H. Reiss et al., *J. Chem. Phys.*, **32**, 119 (1960)]. Para los métodos de solvatación que usan una cavidad molecular no esférica, la fórmula de cavidad esférica de la teoría de partículas escaladas para $\Delta G^\circ_{solv,cav}$ fue modificada por Claverie para dar lo que, a menudo, se llama fórmula de Pierotti-Claverie. Los métodos disponibles dan resultados muy diferentes para $\Delta G^\circ_{solv,cav}$, y no está claro qué método es mejor, ya que $\Delta G^\circ_{solv,cav}$ no es una cantidad mensurable. Las simulaciones de Monte Carlo del agua líquida indican que la fórmula de Claverie-Pierotti puede tener un error significativo [F.M. Floris et al. *J. Chem. Phys.*,**107**, 6353 (1997)]. Para detalles, *véase* J. Tomasi y M. Persico, *Chem. Rev.*,**94**, 2027 (1994), Sección V.B.

La energía de dispersión se aproxima comúnmente como la suma de las atracciones de dispersión entre cada átomo de la molécula de soluto M y cada átomo de las moléculas de disolvente que le rodean, donde cada energía de dispersión átomo-átomo tiene la forma [Ecuación (14.47)] $-d_{ij}/r^6_{ij}$, donde r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j, y el coeficiente d_{ij} se toma de datos experimentales o de cálculos teóricos. La energía de dispersión es proporcional a la densidad de las moléculas de disolvente, e incluye la función de distribución que da la densidad de probabilidad para los átomos i y j separados por la distancia r_{ij}. Una aproximación comúnmente usada para esta densidad de probabilidad es tomarla igual a cero cuando el átomo de disolvente j está en la cavidad molecular de M y tomarla como una constante en cualquier otro caso. Una vez que se obtiene la energía de dispersión soluto-disolvente, se debe convertir a energía libre de dispersión por un procedimiento de cálculo (*véase Tomasi y Persico*, op. cit. Sección V.C).

La contribución de repulsión $\Delta G^\circ_{solv,rep}$ se calcula de la misma forma que la contribución de dispersión, excepto que $-d_{ij}/r^6$ está reemplazado por c_{ij}/r^{12} [recuérdese el potencial de Lennard-Jones 6-12 [Ecuación (16.100)]. La contribución de repulsión es mucho menor que la contribución de dispersión, y se omite a menudo.

En la contribución movimiento-molecular, la función de partición molecular es el producto de las funciones de partición translacional, rotacional, vibracional y electrónica. Si la molécula en disolución se supone que ocupa el volumen entero de disolución disponible para ella, la relación de entre las funciones de partición translacional en fase gas y en fase disolución es igual a uno. Asimismo, la relación entre las funciones de partición electrónicas es igual a uno. No está claro qué función de partición rotacional debería usarse en disolución, pero sí se supone que tiene la misma forma que en fase gaseosa, la relación de la función de partición rotacional (que incluye los momentos de inercia) será muy próxima a uno, ya que los cambios estructurales al pasar de la fase gas a la fase disolución son pequeños. Las contribuciones significativas a la función de partición vibracional son aportadas solamente por los modos normales vibracionales de baja frecuencia, y estos modos muestran a veces cambios substanciales en la frecuencia cuando se pasa de la fase gas a la disolución. Si se hace un cálculo vibracional en la fase gas y en disolución, se puede calcular $\Delta G^\circ_{solv,mm}$, pero el procedimiento más común es omitirlo, por suponer que su contribución es despreciable.

El método de la expansión multipolar. Dos aproximaciones toscas en el método Onsager cuántico SCRF son el uso de una cavidad esférica para la forma molecular del soluto y la substitución de la distribución real de la carga molecular del soluto por un dipolo. La energía potencial de interacción verdadera entre una distribución de carga molecular y el dieléctrico contínuo que le rodea, se puede escribir como una serie infinita (llamada ***expansión multipolar***), en la que el primer término para la molécula neutra incluye el momento dipolar molecular [*véase* la Ecuación (15.144)], el segundo término incluye el momento cuadrupolar molecular, y así sucesivamente.

Mientras que el método de Onsager cuántico incluye solamente el primer término, el método de la expansión multipolar incluye también términos elevados. El número de términos incluidos lo decide la persona que efectúa los cálculos. Se encuentra que los términos posteriores al término dipolar de Onsager aportan contribuciones substanciales, por lo que despreciar estos términos no está justificado. El hecho de que los cálculos SCRF de dipolo-en-una-esfera a veces dan buenos resultados, se ha atribuido a la cancelación parcial de errores, con el desprecio de los términos electrostáticos avanzados cancelando parcialmente el error causado por el uso de una forma molecular esférica [J.B. Foresman et al. *J. Phys. Chem.*, **100**, 16098 (1996)].

Una mejora en la forma molecular esférica es una forma molecular elipsoidal. Los cálculos SCRF de Onsager cuánticos y de expansión múltiple que usan una cavidad elipsoidal, dan mejores resultados que los resultados de la cavidad esférica, pero la mejora no es grande.

El método PCM. Los cálculos ab initio precisos de los efectos del disolvente requieren el uso de formas moleculares más realistas que las formas esféricas o elipsoidales. En el ***modelo del continuo polarizable*** (PCM) de Miertus, Scrocco y Tomasi, cada núcleo atómico de la molécula de soluto, M, está rodeado por una esfera de radio 1.2 veces el radio de van der Waals del átomo. La región de la cavidad se toma como el volumen ocupado por esas esferas atómicas solapantes. (Recuérdese la superficie molecular de van der Waals; Sección 15.8.)

Ya que la cavidad PCM tiene una forma compleja, no se pueden obtener expresiones analíticas para los coeficientes de la expansión multipolar, y el método de expansión multipolar analítico no es factible. En su lugar se usa un método numérico para obtener el término de la energía potencial de interacción soluto-disolvente, $\hat{V}_{\text{int}}$. Se puede demostrar a partir de la electrostática clásica, que el potencial eléctrico Φ_σ producido por el continuo dieléctrico polarizado es igual al potencial eléctrico de una ***carga superficial aparente*** (ASC) distribuida sobre la superficie de la cavidad molecular. La ASC es una distribución continua de carga caracterizada por la densidad de carga superficial (carga por unidad de área de la superficie) que varía de un punto a otro de la superficie de la cavidad. En la práctica, esta continua ASC se aproxima reemplazándola por muchas cargas puntuales sobre la superficie de la cavidad. La superficie de la cavidad se divide en muchas regiones pequeñas, y la carga aparente Q_k se sitúa en la región k-ésima. Si $\mathbf{r}_k$ es el punto en el que está localizada Q_k, entonces el potencial eléctrico $\phi_\sigma(\mathbf{r})$ debido a la polarización del dieléctrico es (en unidades atómicas) [Ecuación (15.27)]

$$\phi_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{Q_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|} \tag{15.147}$$

La electrostática clásica da las siguientes expresiones para las cargas aparentes:

$$Q_k = [(\varepsilon_r - 1)/4\pi\varepsilon_r]A_k \nabla\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}_k \tag{15.148}$$

donde A_k es el área de la región k-ésima, $\mathbf{r}_k$ es el punto en el que Q_k está localizada, $\nabla\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}_k)$ es el gradiente del potencial eléctrico con la cavidad evaluada en el límite cuando el punto $\mathbf{r}_k$ se aproxima, y $\mathbf{n}_k$ es un vector unitario perpendicular a la superficie de la cavidad en $\mathbf{r}_k$ y apuntando hacia fuera de la cavidad. [El gradiente de ϕ es discontinuo en la superficie de la cavidad, de forma que es necesario distinguir $\nabla\phi_{\text{int}}(\mathbf{r}_k)$ de $\nabla\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}_k)$.] El potencial eléctrico en la cavidad es la suma de la contribución $\phi_{\text{M,int}}$ de la distribución de carga de la molécula de soluto M y de la contribución $\phi_{\sigma,\text{int}}$ del dieléctrico polarizado: $\phi_{\text{int}} = \phi_{\text{M,int}} + \phi_{\sigma,\text{int}}$.

Ya que ni ϕ_{int} ni Q_k se conocen inicialmente, las cargas superficiales aparentes se obtienen mediante el siguiente proceso iterativo. Inicialmente, despreciamos $\phi_{\sigma,\text{int}}$, y se toma la estimación inicial de ϕ_{int} como $\phi_{\text{int}}^{(00)} = \phi_{\text{M,int}}^{(0)}$, donde $\phi_{\text{M,int}}^{(0)}$ se calcula a partir de la densidad electrónica $\rho^{(0)}$ de una molécula M en el vacío. [$\rho^{(0)}$ se obtiene a partir de la función de onda, o, en DFT, a partir

de los orbitales de Kohn-Sham de M en el vacío. Nótese que $\phi_M^{(0)}$ es el potencial electrostático molecular de la Ecuación (15.28).] Entonces, se usa (15.148)para obtener las estimaciones iniciales de $Q_k^{(00)}$ del ASC, que se usan en (15.147) para encontrar una estimación inicial $\phi_{\sigma,\text{int}}^{(00)}$ del potencial eléctrico producido por el dieléctrico polarizado. El potencial mejorado $\phi_{\text{int}}^{(01)} = \phi_{\text{M,int}}^{(0)} + \phi_{\sigma,\text{int}}^{(00)}$, se usa en (15.148) para obtener cargas mejoradas $Q_k^{(01)}$, que se usan en (15.147) para obtener $\phi_{\sigma,\text{int}}^{(01)}$, y así sucesivamente. (El primer subíndice cero en $Q_k^{(00)}$ y $\phi_{\sigma,\text{int}}^{(01)}$ indica el uso de $\phi_{\text{M,int}}^{(0)}$.) Se continúa iterando hasta que las cargas convergen en los valores $Q_k^{(0f)}$.

Los valores de las cargas que han alcanzado la convergencia se usan para obtener una estimación inicial de $\hat{V}_{\text{int}}$ como

$$\hat{V}_{\text{int}}^{(0)} = -\sum_i \phi_\sigma^{(0f)}(\mathbf{r}_i) + \sum_\alpha Z_\alpha \phi_\sigma^{(0f)}(\mathbf{r}_\alpha)$$

donde las sumas se extienden a todos los electrones y núcleos, y $\phi_\sigma^{(0f)}$ se obtiene a partir de (15.147), usando los $Q_k^{(0f)}$. Se añade $\hat{V}_{\text{int}}^{(0)}$ al Hamiltoniano electrónico molecular, que se usa para obtener una densidad electrónica mejorada $\rho^{(1)}$ para M, que da $\phi_{\text{M},int}^{(1)}$, que a su vez da el potencial mejorado $\phi_{\text{int}}^{(10)} = \phi_{\text{M,int}}^{(1)} + \phi_{\sigma,\text{int}}^{(0f)}$, que se usa en (15.148) para comenzar un nuevo ciclo de iteraciones de carga y de ϕ_σ. Se continúa hasta que todo alcanza la convergencia.

El método PCM original usa esferas atómicas con un radio 1.2 veces el radio de van der Waals para definir la cavidad molecular. El ***modelo del continuo polarizable de isodensidad*** (IPCM) es una modificación del PCM que define la superficie de la cavidad molecular como una superficie de contorno de densidad de probabilidad electrónica constante de la molécula de soluto M [J. B. Foresman et al., *J. Phys. Chem.*, **100**, 16098 (1996)]. Se recomienda un valor de isodensidad de 0.0004 electrones/bohr^3, ya que esto da el volumen molecular que está de acuerdo con los valores experimentales de V_m/N_A, donde V_m es el volumen molar del soluto líquido [K. Wiberg et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, 9072 (1995)], pero otros investigadores recomiendan otros valores [C.G. Zhan y D.M. Chipman, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10543 (1998)]. Ya que la función de onda electrónica del soluto cambia en cada iteración SCRF, el tamaño de la cavidad molecular cambia en cada iteración SCRF. En el método IPCM, $\hat{V}_{\text{int}}$ se calcula a partir de las cargas superficiales aparentes. El método ***PCM de isodensidad autoconsistente*** (SCIPCM) es un refinamiento del método IPCM (*Foresman y Frisch*, Capítulo 10), que permite efectuar una optimización de la geometría, así como hacer cálculos de frecuencias vibracionales para la molécula de soluto en disolución.

El método PCM Hartree-Fock de átomos unidos (UAHF) usa esferas atómicas para definir la cavidad molecular, pero se implica más en la asignación de los radios de las esferas que el método PCM original. En el método PCM UAHF [V. Barone, M. Corssi y J. Tomasi,*J. Chem. Phys.*, **107**, 3210 (1997)], los átomos de hidrógeno no se asignan a esferas, sino que se incluyen con la esfera del átomo al que están enlazados (de aquí el nombre de átomos unidos). El radio de la esfera R_X de un átomo X que no sea hidrógeno, está dado por una fórmula que contiene parámetros. El método tiene 11 parámetros, cuyos valores se eligieron de forma que el método diera buenos resultados para las energías libres de solvatación. (Cuando el método se aplica a disolventes distintos del agua, se deben usar valores diferentes para los 11 parámetros.) Usando cálculos HF/6-31G* y geometrías optimizadas en el vacío pero no reoptimizadas en disolución, e incluyendo contribuciones electrostáticas, de cavitación, de dispersión y de repulsión, el método PCM UAHF dio energías libres de solvatación de 43 moléculas orgánicas sin carga en agua con un error absoluto medio de 0.2 kcal/mol y un error máximo de 0.6 kcal/mol; un resultado muy bueno. (Para dar una idea del orden de magnitud de las contribuciones, para el CH_3NH_2 en agua, la contribución electrostática fue de −4.4 kcal/mol, la contribución de cavitación fue de 6.8 kcal/mol, y la de dispersión más la de repulsión fue de −7.0 kcal/mol.)

El método PCM se ha reformulado para eliminar el cálculo iterativo de la función de onda del soluto en disolución; en esta reformulación, las funciones de onda del soluto en disolución mutuamente consistentes y el operador interacción $\hat{V}_{\text{int}}$ se obtuvieron directamente en un ciclo SCF simple, acelerando, por tanto, los cálculos [M. Cossi et al.,*Chem. Phys, Lett.*, **255**, 327 (1996)]

Al método CPM se le conoce también como D-PCM (PCM dieléctrico).

La formulación de la ecuación integral del método PCM (IEF-PCM) es una generalización del método PCM que permite tratar con disolventes anisotrópicos, tales como cristales líquidos, así como con disolventes anisotrópicos [E. Cancès, B. Mennucci y J. Yomasi, *J. Chem. Phys.*, **107**, 3032 (1997)]. IEF-PCM dio buenos resultados cuando se aplicó a disoluciones iónicas acuosas [M. Cossi et al. *Chem. Phys. Lett.*, **286**, 253 (1998)].

El método COSMO (método de solvatación tipo conductor) para tratar la solvatación se parece al método PCM en que usa una forma realista para la molécula de soluto y en que usa cargas superficiales en la superficie de la cavidad alrededor de la molécula de soluto, pero estas cargas inicialmente se calculan usando una condición adecuada para un medio disolvente que es un conductor eléctrico, en vez de un dieléctrico; las cargas iniciales se multiplican entonces por la función $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 0.5)$, dando lugar a aproximaciones para las cargas adecuadas para el disolvente dieléctrico (A. Klamt y G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, **1993**, 799). El procedimiento simplificado para obtener las cargas hace a COSMO computacionalmente rápido. Una implementación particular de COSMO que permite una optimización de geometría eficiente en disolución se denomina C-PCM (PCM conductor) [V. Barone y M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1995 (1998)].

COSMO-RS (COSMO para disolventes reales) es una extensión de COSMO que va más allá de la aproximación del continuo-dieléctrico [A. Klamt y col,*J. Ohys Chem. A*, **102**, 5074 (1998)].

Equilibrio químico en disolución. A partir de los valores en fase gaseosa de ΔU_r° y ΔS_r° para una reacción, calculados como se describe en la Sección 15.14. podemos obtener un valor teórico de ΔG_r° en fase gaseosa para una reacción a la temperatura deseada. Entonces se calcula $\Delta G_{\text{solv}}^\circ$ para cada reactivo, y producto y se combinan esos valores con el valor de ΔG_r° en fase gaseosa para obtener ΔG_r° para la reacción en disolución, que permite entonces calcular las constantes de equilibrio en disolución.

Este procedimiento se ha aplicado a varias reacciones de isomerización, y también al calculo de poblaciones relativas de diferentes confórmeros en disolución. Para cambios de isomerización o conformacionales suele ser una buena aproximación suponer que dos especies tienen casi las mismas contribuciones de cavitación y dispersión, de forma que esas contribuciones, esencialmente, se cancelarán, y no es preciso calcularlas.

Por ejemplo, para el equilibrio ceto-enólico 2-piridona = 2-hidroxipiridina, los cálculos de energía dipolo-en-una-esfera QCISD/6-31+G** para geometrías optimizadas HF/6-31G* en fase gas y en disolución, omitiendo las contribuciones de cavitación y dispersión, dieron los valores siguientes a 298 K en fase gaseosa y en los disolventes ciclohexano ($\varepsilon_r = 2.0$) y acetonitrilo ($\varepsilon_r = 36$): $\Delta G_r^\circ = -0.6, 0.4$ y 2.3 kcal/mol, respectivamente, que hay que comparar con los valores estimados experimentalmente, -0.8, 0.3 y 3.0 kcal/mol [M.W. Wong, K.B. Wiberg y M.J. Frisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1645 (1992)]. La forma ceto más polar de la 2-piridona (calculada en fase gaseosa $\mu = 4.2$D) estaba más estabilizada en disolución que la forma enol (calculada en fase gaseosa, $\mu = 1.5$D).

Propiedades moleculares en disolución. Los siguientes datos dan ejemplos de cambios en las propiedades moleculares calculadas al pasar de fase gaseosa a disolución. Para el confórmero gauche del 1,2-dicloroetano, algunos cambios estructurales calculados con SCIPCM B3LYP/6-311+G** al pasar de fase gaseosa a disolución diluida en un disolvente con $\varepsilon_r = 47$ son: r(CC): de

1.512 Å a 1.505 Å, r(CCl): de 1.810 a 1.820 Å, ∠CCCl: de 112.9° a 112.8°. D(ClCCCl): de 69.9° a 68.6°; y el momento dipolar cambia de 2.92 a 3.82 D [K.B. Wiberg et al. *J. Phys. Chem.*, **99**, 9072 (1995)]. Para la formamida, $HCONH_2$, algunos cambios en los números de ondas vibracionales calculados PCM B3LYP/6-31G* de fase gas al disolvente agua con $\varepsilon_r = 78$ son: 162 a 366 cm^{-1} para la inversión del NH_2, 650 a 682 cm^{-1} para la torsión de NH_2, 1276 a 1302 cm^{-1} para la tensión del CN, y 1621 a 1588 cm^{-1} para la flexión del NH_2[V. Barone, M. Cossi y J. Tomasi, *J. Comput. Chem.*, **19**, 404 (1998)].

Métodos de solvatación semiempíricos. *Véase* Sección 16.7

15.23 EFECTOS RELATIVISTAS

Para un átomo hidrogenoide no relativista, la raíz de la velocidad cuadrática media de los electrones 1s es $Zc/137$, donde Z es la carga nuclear y c es la velocidad de la luz (Problema 15.70). Por tanto, para átomos de elevado número atómico, la velocidad media de los electrones de la capa interna es una fracción significativa de c, y las correcciones relativistas de los orbitales de capa interna y las energías orbitales para átomos de elevado Z son substanciales. Los electrones de valencia en un átomo o molécula están bien apantallados de los núcleos, y sus velocidades medias son mucho menores que la velocidad de la luz, incluso en átomos pesados. Por tanto, formalmente se creyó que no era necesario preocuparse de las correcciones relativistas en moléculas que contenían átomos con elevado Z. Es ahora cuando se dan cuenta de que los efectos relativistas sobre las propiedades de las moléculas con átomos pesados puede ser muy substancial.

El radio medio de un átomo hidrogenoide es proporcional al radio de Bohr a_0, y a_0 es inversamente proporcional a la masa del electrón. Por tanto, el aumento relativista de la masa con la velocidad contrae los orbitales s internos en un átomo pesado. Para mantener la ortogonalidad con los orbitales s internos, se requiere que los orbitales s externos se contraigan también. El aumento relativista de masa también contrae los orbitales p, pero en menor extensión que los orbitales s. Debido a la contracción relativista de los orbitales s y p, estos orbitales apantallan el núcleo más efectivamente que en los átomos no relativistas, y esto produce una expansión de los orbitales f y d. Las contracciones relativistas calculadas del radio del orbital 6s en álgunos átomos son del 4% para el $_{55}$Cs, del 7% para $_{70}$Yb, del 12 % para $_{75}$Re, del 18% para $_{79}$Au, y del 12% para $_{86}$Rn [P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988)]. Debido a la contracción relativista, el radio atómico del Fr es menor que el del Cs, que está por encima del Fr en la tabla periódica.

La forma relativista de la ecuación de Schrödinger para un electrón es la ecuación de Dirac. Se pueden hacer cálculos relativistas usando la ecuación de Dirac para modificar el operador de Fock, dando un tipo de cálculo llamado ***Dirac-Fock*** (o Hartree-Fock-Dirac). Del mismo modo, se puede usar la forma relativista de la ecuación de Kohn-Sham (15.123) para hacer cálculos del funcional de la densidad relativistas. (Los cálculos Xα relativistas se denominan cálculos Dirac-Slater o Dirac-Xα.) Debido a la complicada estructura de las ecuaciones KS relativistas, se han hecho relativamente pocos cálculos moleculares KS totalmente relativistas con todos los electrones que hayan ido más allá de la aproximación de Dirac-Slater. [Para DFT no relativistas, *véase* E. Engel y R. M. Dreizler, *Topics in Current Chemistry*, **181**, 1 (1996).]

Los cálculos relativistas de Dirac-Fock con todos los electrones en moléculas que contienen átomos pesados tales como Au o U consumen mucho tiempo. Una aproximación comúnmente usada es hacer un cálculo atómico de Dirac-Fock con todos los electrones para cada tipo de átomo en la molécula, y usar el resultado para deducir un ***potencial de core efectivo relativista*** (RECP) o seudopotencial (Sección 15.5) para ese átomo. (Ya que las partes más pequeñas de los efectos relativistas se desprecian al deducir los RECP, a veces se denominan ECP cuasirelativistas.) Entonces se hace un cálculo Hartree-Fock molecular en el que solamente se tratan explícitamente

los electrones de valencia. Los electrones de valencia se tratan de forma no relativista, y los efectos de los electrones de core se representan añadiendo el operador $\sum_\alpha \hat{U}_\alpha$ al operador de Fock $\hat{F}$, donde $\hat{U}_\alpha$ es un ECP relativista para el átomo α, y la suma se extiende a los átomos de la molécula. Aquí se supone que los OA de capa interna no cambian significativamente cuando se pasa de átomos aislados a la molécula. Los resultados del cálculo SCF se pueden mejorar usando CI o MPPT. También se pueden hacer cálculos MCSCF y MCSCF-CI con RECP. También se puede usar RECP en los cálculos DFT KS (Sección 15.20). Hay disponibles RECP para la mayor parte de los elementos de la tabla periódica en www.clarkson.edu/~ pac/reps.html.

Otra aproximación es hacer cálculos no relativistas usando, por ejemplo, el método Hartree-Fock, y entonces usar la teoría de perturbaciones para corregir los efectos relativistas. Para las formulaciones de la teoría de perturbaciones de los cálculos Hartree-Fock relativistas y cálculos DFT KS relativistas, *véase* W. Kutzelnigg, E. Ottschofski y R. Franke, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1740 (1995) y C. van Wüllen *J. Chem. Phys.*, **103**, 3589 (1995); **105**, 5485 (1996).

Se dan a continuación algunos ejemplos de los efectos relativistas sobre las propiedades moleculares obtenidos a partir de cálculos Hartree-Fock con RECP, donde los números están listados según el siguiente orden: valor calculado ECP-no relativista, valor calculado ECP-relativista, valor experimental (*véase* P.Pyykkö, op. cit. para referencias). (También se incluyen entre paréntesis los valores no relativistas calculados, relativistas calculados y experimentales, donde los valores calculados lo son a partir de cálculos DFGT KS no relativistas y DFT KS relativistas con la teoría de perturbaciones, usando el funcional B88P86 y una base gausiana contraida; *véase* C. van Wüllen, op. cit.) Longitudes de enlace de equilibrio: 2.80, 2.73. 2.48 Å en Ag_2; 1.73,1.71,1.70 Å en SnH_4; 1.76, 1.51,1.52 Å (1.73, 1.56, 1.52 Å) en AuH; 2.83, 2.48, 2.47 Å (2.77, 2.58, 2.47) en Au_2; 2.81, 2.53, 2.50 Å en Hg_2^{+2}; (2.10, 2.06, 2.06 Å) para la longitud W-C en $W(CO)_6$. Ángulo de enlace: 98.6°, 98.2°, 98° en $PbCl_2$. Momentos dipolares: 1.02, 0.92, 0.83 D para HBr, 0.71, 0.52, 0.45 D para HI. Número de ondas vibracionales armónicas: 77, 163, 191 cm^{-1} (121, 165, 191 cm^{-1}) para el Au_2. Energías de disociación de equilibrio: (52.3, 69.1, 77.4 kcal/mol) para AuH; (33.0, 47.1 53.1 kcal/mol) para Au_2. Los efectos relativistas son substanciales para esas moléculas de átomos pesados.

Cálculos relativistas con todos los electrones para el F_2, Cl_2, Br_2, I_2 y At_2 usando varios métodos, encontraron que las correcciones relativistas eran aproximadamente independientes del nivel de teoría usada, excepto para el At_2 [L. Visscher y K.G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9040 (1996)]. Por ejemplo, con una base polarizada triple zeta de valencia, los cambios en D_e al pasar del cálculo no relativista al relativista fueron -8, -7, -7, -7, -7 kcal/mol para el Br_2 usando los métodos HF, MP2, CISD, CCSD, CCSD(T), respectivamente; para el I_2, esos cambios fueron -15, -13, -12.5, -13, -13 kcal/mol; para el At_2 fueron -30, -27, -24, -25, -24 kcal/mol.

Algunas revisiones de la química cuántica relativista son P. Pyykkö: *Chem. Rev.*, **88**, 563 (1988); W.C. Ermler, R.B. Ross y P.A. Christiansen, *Adv. Quantum. Chem.*, **19**, 139 (1988); K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6585 (1989); S. Wilson et al. (eds.), *The Effects of Relativity in Atoms, Molecules and the Solid State*, Plenum, 1991; J. Almlöf y G. Gropen en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.) *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8, Capítulo 4.

15.24 TRATAMIENTO DE ENLACE VALENCIA DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS

El tratamiento de enlace valencia de moléculas poliatómicas está estrechamente ligado a las ideas químicas de estructura. Se comienza con los átomos que forman la molécula, y se aparean los electrones desapareados para formar enlaces químicos. Usualmente hay varios modos de aparear (acoplar) los electrones. Cada esquema de apareamiento da una ***estructura*** EV. Se escribe para cada estructura i una función tipo Heitler-London Φ_i (llamada ***función propia de enlace***), y la función de onda molecular ψ se toma como una combinación lineal $\sum_i c_i\Phi_i$ de las funciones

propias de enlace. Entonces se aplica el principio de variaciones para determinar los coeficientes c_i. La función de onda EV se dice que es un ***híbrido de resonancia*** de las distintas estructuras.

El peso de cada estructura resonante en la función de onda se toma, a veces, proporcional al cuadrado de su coeficiente en la función de onda. Debido a que las funciones propias del enlace no son mutuamente ortogonales, la densidad de probabilidad electrónica no es igual a la suma ponderada de las densidades de probabilidad de las diferentes estructuras, y las cantidades $|c_i|^2$ carecen, a menudo, de significado físico directo. Hay otros modos diferentes de asignar pesos a las estructuras EV. Un procedimiento define el *número de ocupación* n_i para la estructura EV i como $n_i \equiv c_i^* \sum_j c_j S_{ij}$, donde la suma se extiende a todas las estructuras EV y $S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$. La suma de las n_i es 1 (Problema 15.71).

Agua. La configuración electrónica del estado fundamental del átomo de oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$ con un electrón desapareado en cada uno de los OA $2p_y$ y $2p_z$. De esta forma, suponemos que estos OA junto con el OA $1s$ del hidrógeno formarán enlaces de pares de electrones. Las tres posibles formas de aparear estos cuatro OA para obtener estructuras covalentes se muestran en la Fígura 15.18.

Sea

$$s_1 \equiv \mathrm{H}_1 1s, \qquad s_2 \equiv \mathrm{H}_2 1s, \qquad p_y \equiv \mathrm{O}2p_y, \qquad p_z \equiv \mathrm{O}2p_z$$

La función EV normalizada correspondiente a la estructura A es

$$\Phi_A = N|\cdots \widehat{p_y s_1} \widehat{p_z s_2}| = N|\cdots p_y \overline{s_1} p_z \overline{s_2}| - N|\cdots \overline{p_y} s_1 p_z \overline{s_2}| \\ - N|\cdots p_y \overline{s_1}\, \overline{p_z} s_2| + N|\cdots \overline{p_y} s_1 \overline{p_z} s_2| \quad (15.149)$$

donde los signos están determinados por la regla de la Sección 13.12. Los puntos significan $\mathrm{O}1s\overline{\mathrm{O}1s}\mathrm{O}2s\overline{\mathrm{O}2s}\mathrm{O}2p_x\overline{\mathrm{O}2p_x}$. De igual modo,

$$\Phi_B = N|\cdots \widehat{p_y p_z} \widehat{s_1 s_2}|, \qquad \Phi_C = N|\cdots \widehat{p_y s_2} \widehat{p_z s_1}| \quad (15.150)$$

Entonces tomamos como función de prueba variacional ψ una combinación lineal de las funciones propias de enlace de las estructuras A, B y C. Sin embargo, las funciones Φ_A, Φ_B y Φ_C no son linealmente independientes; tenemos (Problema 15.72)

$$\Phi_C = -(\Phi_A + \Phi_B) \quad (15.151)$$

Se derrochó esfuerzo para incluir las tres estructuras; vamos a prescindir de la estructura C, tomando $\psi = c_A \Phi_A + c_B \Phi_B$.

Para una molécula con n OA de valencia a aparear, donde n es par, Rumer demostró en 1932 que el siguiente procedimiento da las estructuras covalentes linealmente independientes para los estados singletes: Los n OA están dispuestos en un anillo y se trazan líneas entre pares de OA;

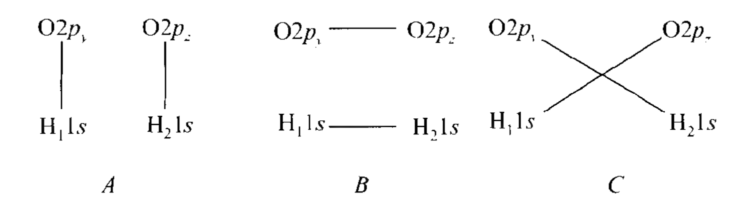


FIGURA 15.18 Formas de aparear los OA de valencia del H_2O

aquellas estructuras en las que las líneas no se cruzan, son linealmente independientes. Éstas son las ***estructuras covalentes canónicas*** de la molécula. Cualquier estructura con líneas cruzadas es linealmente dependiente de las estructuras canónicas, y se omite en la función de onda EV. El número de formas de dibujar $\frac{1}{2}n$ líneas sin cruzarse entre n puntos de un círculo es

$$\frac{n!}{(\frac{1}{2}n)!(\frac{1}{2}n+1)!} \tag{15.152}$$

[Para una demostración de (15.152), ***véase*** J. Barriol, *Elements of Quantum Mechanics with Chemical Applications*, Barnes y Noble, 1971, páginas 281-282.] El H_2O tiene $4!/2!3! = 2$ estructuras canónicas covalentes, y éstas son A y B. (Realmente, el que las estructuras se tomen como canónicas es arbitrario, ya que los orbitales se pueden disponer de varias formas sobre el anillo.) Para usar el método de Rumer cuando el número de orbitales a aparear es impar, se añade un orbital "fantasma" cuya contribución se resta al final del cálculo.

El procedimiento de Rumer está fácilmente justificado. Sean $\Phi(|\;\;|)$, $\Phi(\overline{\underline{\quad}})$ y $\Phi(\times)$ las tres funciones propias de enlace que implican cualquier número de OA, pero que difieren solamente en la forma de aparear una cierta subserie de cuatro OA; cada una de estas funciones corresponde a una de las tres formas de aparear estos cuatro OA (***véase*** Fígura 15.18). Mediante una ligera extensión de (15.151), se sigue que

$$\Phi(\times) = -[\Phi(|\;\;|) + \Phi(\overline{\underline{\quad}})] \tag{15.153}$$

Puede demostrarse que cualquier esquema de apareamiento que implique líneas que se cruzan mediante la aplicación repetida de la Ecuacón (15.153), es una combinación lineal de estructuras de líneas que no se cruzan. *Véase* Problema 15.73.

Las estructuras que corresponden a los esquemas de apareamiento A y B para el H_2O en la Figura 15.18 se muestran en la Figura 15.19.

La separación entre H_1 y H_2 es considerablemente mayor que entre O y cada hidrógeno; el pequeño solapamiento entre los OA $1s$ del hidrógeno hace que la estructura A sea mucho más significativa que la estructura B. Ya que los OA $2p_y$ y $2p_z$ forman 90° entre sí, la estructura EV A predice un ángulo de enlace de 90°, ya que esto permite un solapamiento máximo entre los OA enlazantes de oxígeno e hidrógeno. El ángulo observado de $104\frac{1}{2}°$ puede racionalizarse considerando las repulsiones electrostáticas entre los átomos de hidrógeno (estructuras iónicas) y permitiendo alguna mezcla en (hibridación) del OA $2s$ del oxígeno con los dos OA $2p$ enlazantes.

La función de Heitler-London del H_2 se mejoró por la inclusión de pequeñas contribuciones de las estructuras iónicas. Debido a la considerable diferencia de electronegatividad entre O e H, esperamos que las estructuras iónicas sean importantes en el H_2O. Algunas estructuras iónicas para el H_2O se muestran en la Fígura 15.20. Como el oxígeno es mucho más electronegativo que el hidrógeno, las contribuciones G, H e I es posible que sean muy pequeñas. El grupo puntual C_{2v} no tiene especies de simetría degeneradas, y todas las funciones de onda electrónicas del H_2O deben ser funciones propias del operador $\hat{O}_{C_2}$ (***véase*** Sección 15.2). El estado electrónico fundamental pertenece a las especies de simetría totalmente simétricas. Por tanto, los coeficientes de Φ_D y

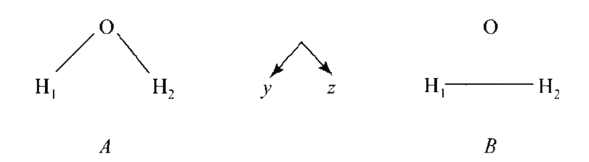


FIGURA 15.19 Estructuras correspondientes a los esquemas de apareamiento A y B de la Figura 15.18.

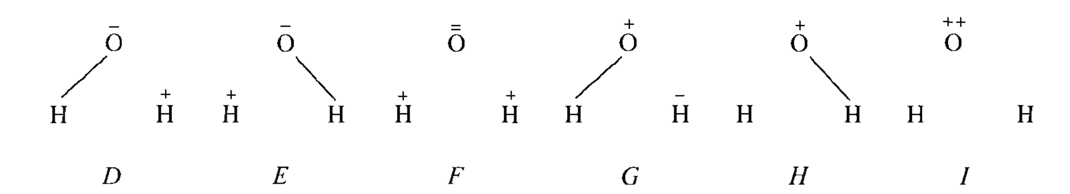


FIGURA 15.20 Algunas estructuras iónicas para el H_2O

Φ_E en la función de onda deben ser iguales. En lugar de los términos $c_D\Phi_D + c_E\Phi_E$ en la función de onda EV, escribimos $c_{DE}[N(\Phi_D + \Phi_E)]$, donde la constante de normalización es $N = (2 + 2\langle\Phi_D|\Phi_E\rangle)^{\ 1/2}$. La función $N(\Phi_D + \Phi_E)$ se llama ***función de simetría*** EV (o estructura de simetría), mientras que Φ_D y Φ_E se llaman funciones EV ***individuales***. Así, una función de variación razonable para el H_2O es

$$c_A\Phi_A + c_B\Phi_B + c_{DE}[N(\Phi_D + \Phi_E)] + c_F\Phi_F \tag{15.154}$$

Las funciones iónicas se escriben por analogía con la ecuación precedente (13.186); por ejemplo,

$$\Phi_D = |\cdots \widehat{p_y s_1} p_z \overline{p_z}| = |\cdots p_y \overline{s_1} p_z \overline{p_z}| - |\cdots \overline{p_y} s_1 p_z \overline{p_z}|$$

La función de variación lineal (15.154) da lugar a la ecuación secular

$$\det\ (H_{ij} - ES_{ij}) = 0 \tag{15.155}$$

Los OA se expresan como STO o como combinaciones lineales de GTF, y se calculan los elementos de matriz H_{ij} e integrales de solapamiento entre las funciones $\Phi_1, \ldots, \Phi_F$. Las raíces más bajas de la ecuación secular dan una aproximación a la energía del estado fundamental (las raíces altas corresponden a los estados singletes excitados). La evaluación de los correspondientes coeficientes da la función de onda del estado fundamental EV. El cálculo se puede hacer semiempíricamente, usando datos experimentales para evaluar alguna de las integrales. Está implicado el cálculo de los elementos de matriz, y a menudo se hacen aproximaciones; por ejemplo, las integrales de solapamiento entre diferentes OA (pero *no* entre diferentes estructuras) se desprecian, y las integrales de intercambio implican que se desprecia el intercambio de coordenadas de más de dos electrones. Se han desarrollado procedimientos sistemáticos de evaluación de los elementos de matriz.

Peterson y Pfeiffer hicieron cálculos EV ab initio con todos los electrones para el H_2O [C. Peterson y G.V. Pfeiffer, *Theor. Chim. Acta*, **26**, 321 (1972)]. Incluyeron 10 estructuras EV covalentes y 39 iónicas en su función de onda. El gran número de estructuras derivadas es debido a que consideraron las estructuras derivadas de configuraciones del oxígeno tales como $1s^2 2s 2p^5$ y $1s^2 2p^6$, así como $1s^2 2s^2 2p^4$. La contribución de las estructuras iónicas, medida por la suma de sus números de ocupación, se encontró que era del 62%. La energía calculada y la geometría de equlibrio son -76.02 hartrees y 106.5°, 0.968 Å, que se pueden comparar con los valores de la Tabla 15.2. También hicieron cálculos en el OH y el O, de forma que calcularon las energías de disociación del primer y segundo enlace del H_2O. Las energías de disociación calculadas no concuerdan bien con los valores del experimento.

Metano. La configuración electrónica del estado fundamental del átomo de carbono es $1s^2 2s^2$ $2p^2$; esta estructura tiene dos electrones desapareados, y parecería indicar una valencia de 2. Para alcanzar la conocida tetravalencia del carbono, suponemos que un electrón $2s$ se promociona al

orbital vacante $2p$, dando la configuración $1s^2 2s2p^3$. Entonces, si suponemos que se forma un enlace con el electrón $2s$ y tres enlaces con los electrones $2p$, los enlaces no son todos equivalentes. Se sabe, sin embargo, que si lo son. Debido a esto, Pauling propuso que las funciones $2s$ y $2p$ se combinan linealmente para formar los orbitales ***hibridados*** sp^3, de la forma

$$b_i(\mathrm{C}2s) + d_i(\mathrm{C}2p_x) + e_i(\mathrm{C}2p_y) + f_i(\mathrm{C}2p_z), \qquad i = 1, \ldots, 4 \tag{15.156}$$

Para obtener un solapamiento máximo, queremos que cada función apunte al vértice de un tetraedro. A partir de la discusión que sigue a la Ecuación (15.47), las constantes d_i, e_i, f_i son proporcionales a los cosenos directores en (15.57). Además, cada orbital tendrá los mismos valores de b_i, de forma que los cuatro orbitales híbridos serán equivalentes. Así, los orbitales (15.156) son de la forma (15.58) con $a = 0$ y $2a_1, 1t_{2x}, 1t_{2y}, 1t_{2z}$, reemplazados por $\mathrm{C}2s, \mathrm{C}2p_x, \mathrm{C}2p_y, \mathrm{C}2p_z$. Si imponemos el requerimiento de que los OA híbridos sean ortonormales, tenemos

$$b^2 + c^2 = 1, \qquad b^2 - \tfrac{1}{3}c^2 = 0$$
$$c = \tfrac{1}{2}\sqrt{3}, \qquad b = \tfrac{1}{2}$$

Entonces, los cuatro OA híbridos sp^3 del carbono son,

$$\begin{aligned}
\mathrm{te}_1 &= \tfrac{1}{2}[\mathrm{C}2s + \mathrm{C}2p_x + \mathrm{C}2p_y + \mathrm{C}2p_z] \\
\mathrm{te}_2 &= \tfrac{1}{2}[\mathrm{C}2s + \mathrm{C}2p_x - \mathrm{C}2p_y - \mathrm{C}2p_z] \\
\mathrm{te}_3 &= \tfrac{1}{2}[\mathrm{C}2s - \mathrm{C}2p_x + \mathrm{C}2p_y - \mathrm{C}2p_z] \\
\mathrm{te}_4 &= \tfrac{1}{2}[\mathrm{C}2s - \mathrm{C}2p_x - \mathrm{C}2p_y + \mathrm{C}2p_z]
\end{aligned} \tag{15.157}$$

donde "te" significa tetraedro. En la Figura 15.21 se muestra un contorno típico del OA sp^3. (La forma tridimensional se obtiene por rotación en torno al eje horizontal que pasa a través del carbono.) Los OA híbridos del carbono sp^2 y sp tienen formas similares. [*Véase* I. Cohen y T. Bustard, *J. Chem. Educ.*, **43**, 187 (1996).]

Hay muchas estructuras EV covalentes canónicas para el metano, así como estructuras iónicas; sin embargo, la intuición química sugiere que la principal contribución a la función de onda proviene de la siguientes estructura covalente:

$$|\mathrm{C}1s\,\overline{\mathrm{C}1s}\,\widehat{s_1\mathrm{te}_1}\,\widehat{s_2\mathrm{te}_2}\,\widehat{s_3\mathrm{te}_3}\,\widehat{s_4\mathrm{te}_4}| \tag{15.158}$$

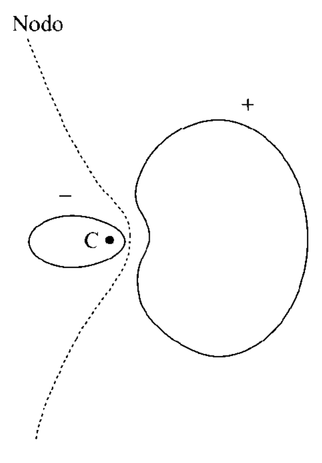


FIGURA 15.21 Orbitales híbridos sp^3 del carbono.

donde $s_1 = H_1 1s$, y así sucesivamente. La estructura (15.158) es una combinación lineal de $2^4 = 16$ determinantes. Tomando la función de onda EV del CH_4 como la estructura covalente simple (15.158), o la función de onda EV del H_2O como la función correspondiente a la estructura A en la Fígura 15.19, da lo que se conoce con el nombre de aproximación de ***apareamiento perfecto.***

Raimondi, Campion y Karplus hicieron un cálculo EV ab initio con todos los electrones para el CH_4 usando una base de OA STO mínima [M. Raimondi, W. Campion y M. Karplus, *Mol. Phys.*, **34**, 1483 (1977)]. Su función de onda es una combinación lineal de 104 funciones de simetría (y de un número mucho mayor de funciones individuales), y contiene 4900 determinantes de Slater. Muy sorprendentemente, la función con el coeficiente más grande en la función de onda no es la función de apareamiento perfecto (15.158), sino una función con simetría iónica con dos enlaces covalentes y dos enlaces iónicos; en esta función, uno de los OA híbridos sp^3 tiene dos electrones, y el átomo de H que apunta no tiene electrones, dando un enlace iónico, C^-H^+; un segundo híbrido sp^3 no tiene electrones, y el átomo de H que apunta tiene dos electrones, dando un enlace iónico, C^+H^-. La función de apareamiento perfecto, con cuatro enlaces covalentes, tiene el segundo coeficiente más alto. Dos funciones de simetría con tres enlaces covalentes y un enlace iónico (una función de simetría con un enlace C^+H^- y otra con un enlace C^-H^+) tiene coeficientes casi tan grandes como los de la función de apareamiento perfecto. La función de apareamiento perfecto tiene demasiada poca densidad electrónica en las regiones de solapamiento entre átomos, y la mayor importancia de las estructuras iónicas es debida al hecho de que crece la densidad electrónica en las regiones de solapamiento.

Para el etileno, el método EV usa OA del carbono con hibridación sp^2 para formar los enlaces σ, por solapamiento con los OA $1s$ del hidrógeno; esto deja un orbital p sobre cada carbono para formar el enlace π. Se predice un ángulo de enlace HCH de 120°, en razonable acuerdo con el valor observado de $117\frac{1}{2}°$. Para el acetileno, todos los carbonos tienen hibridación sp.

Moléculas conjugadas. Consideremos el benceno. Los enlaces σ se forman mediante OA del carbono híbridos sp^2 y orbitales $1s$ del hidrógeno; esto deja un orbital p sobre cada carbono para formar enlaces π. Hay $6!/3!4! = 5$ estructuras covalentes canónicas para aparear los orbitales π, y se muestran en la Figura 15.22. Las estructuras I y II son las estructuras de Kekulé, y las estructuras III, IV y V son las estructuras de Dewar. Las estructuras EV Dewar del benceno son modos formales de aparear los electrones en OA. Cada estructura EV Dewar se basa en una agrupación regular hexagonal de los átomos de carbono. Del mismo modo, las estructuras I y II corresponden a un hexágono regular de carbonos, y difieren de la hipotética molécula ciclohexatrieno con longitudes de enlace alternadas. Cada estructura resonante EV se basa en las mismas distancias internucleares, pero el esquema de apareamiento de electrones es diferente.

La función de onda electrónica del estado fundamental del C_6H_6 pertenece a las especies totalmente simétricas, y es una función propia de $\hat{O}_{C_6}$ con valor propio +1. Las funciones I y II se combinan con coeficientes iguales para formar una función de simetría simple, y las funciones III, IV y V se combinan para formar una segunda función de simetría.

El benceno tiene seis tipos de estructuras iónicas polares simples. Cuatro de los seis tipos tienen

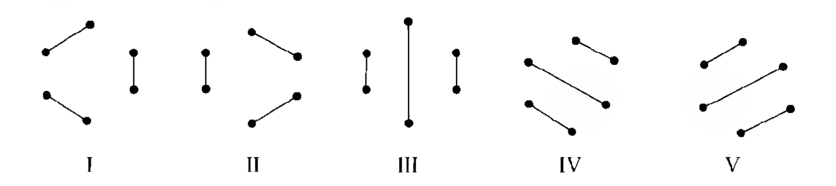


FIGURA 15.22 Estructuras covalentes canónicas para aparear los orbitales π en el benceno.

asociadas 12 estructuras individuales, y los otros dos tipos tienen cada uno seis estructuras individuales, dando un total de 60 estructuras iónicas polares simples individuales (*véase* el Problema 15.74). También se pueden dar estructuras iónicas doble y triplemente polares.

Recuérdese que al aumentar el número de funciones f_i en la función de variación lineal $\sum_i c_i f_i$, mejora la función de variación; esto es, disminuyen los valores de la integral variacional. Si hubiéramos considerado solamente la estructura I, entonces la energía obtenida sería considerablemente más elevada que cuando se consideran varias estructuras EV. La diferencia entre la energía para la estructura individual I y la obtenida cuando se incluyen todas las estructuras EV es la ***energía de resonancia*** del benceno. Se dice que el benceno esta "estabilizando por resonancia", pero, desde luego, la resonancia no es un fenómeno real.

Conceptos tales como "interacción de configuraciones", "resonancia", "hibridación" e "intercambio", no son fenómenos físicos reales, sino solo artefactos de las aproximaciones usadas en los cálculos. Del mismo modo, el concepto de orbitales es una aproximación, y, estrictamente hablando, los orbitales no existen.

Estados de valencia atómicos. El ***estado de valencia*** de un átomo, para un estado electrónico molecular es el estado en el que el átomo existe en la molécula. Ya que los átomos individuales no existen realmente en las moléculas, el concepto de estado de valencia es una aproximación. La aproximación EV construye las funciones de onda moleculares a partir de las funciones de onda de los átomos individuales. Usamos la función de onda EV para definir el estado de valencia de un átomo como la función de onda obtenida llevando los demás átomos al infinito, mientras que mantenemos invariante la forma de la función de onda molecular. Este proceso es puramente hipotético, y el estado de valencia no es, en general, un estado atómico estacionario.

Un ejemplo simple es el estado fundamental del H_2. La función de Heitler-London es

$$N[|1s_a\overline{1s_b}| - |\overline{1s_a}1s_b|]$$

Quitar el átomo de hidrógeno b da (a separación internuclear grande, la constante de normalización para cada determinante de Slater es $1/\sqrt{2}$)

$$2^{-1/2}1s_a \quad 2\ ^{1/2}1s_a$$

El estado de valencia es un átomo de hidrógeno con una función espacial $1s$ y un 50% de probabilidades de tener uno u otro de los espines, α o β. El potencial de ionización del estado de valencia del hidrógeno es, así, 13.6 eV.

Un ejemplo menos trivial es el H_2O. Pese a que las estructuras EV iónicas del H_2O, D y E, son muy importantes, es tradicional ignorarlas y obtener el estado de valencia del oxígeno en el H_2O a partir de la función covalente de apareamiento perfecto (15.149) correspondiente a la estructura A. Eliminando los átomos de H de (15.149), tenemos

$$N[|\cdots 2p_y 2p_z| - |\cdots \overline{2p_y}\, 2p_z| - |\cdots 2p_y\, \overline{2p_z}| + |\cdots \overline{2p_y}\, \overline{2p_z}|] \tag{15.159}$$

Cada determinante en (15.159) pertenece a la configuración del oxígeno $1s^2 2s^2 2p^4$. Esta configuración da los términos ^3P, ^1D y ^1S (Tabla 11.2). El primer y último determinante son funciones propias de $\hat{S}_z$ con valores propios $+1\hbar$ y $-1\hbar$, respectivamente; por tanto, estos dos determinantes deben corresponder a estados del término ^3P (que tiene $S = 1$). El análisis (que omitimos) de los otros dos determinantes demuestra que cada uno de ellos es una mezcla por igual (coeficientes $1/\sqrt{2}$) de estados pertenecientes a los términos ^{3}P y ^1D. Así pues, el estado de valencia es una mezcla de estados de los términos ^1D y ^3P, y no un estado estacionario del átomo. La función de onda del estado de valencia, ψ_{vs}, no es una función propia del Hamiltoniano atómico. Podemos, sin embargo, calcular una energía media $\langle E_{\text{vs}}\rangle = \langle\psi_{\text{vs}}|\hat{H}|\psi_{\text{vs}}\rangle$. A partir de $\psi_{\text{vs}} = N'[c_1\psi(^3P) + c_2\psi(^1D)]$, tenemos

$$\langle E_{\text{vs}}\rangle = |N'|^2[|c_1|^2 E(^3P) + |c_2|^2 E(^1D)]$$

La discusión precedente da

$$|c_1|^2 = 1^2 + (2^{-1/2})^2 + (2^{-1/2})^2 + 1^2 = 3, \quad |c_2|^2 = (2^{-1/2})^2 + (2^{-1/2})^2 = 1$$

Tenemos $|N'|^2 = (|c_1|^2 + |c_2|^2)^{-1} = \frac{1}{4}$, y

$$\langle E\rangle_{\text{vs}} = \tfrac{3}{4}E(^3P) + \tfrac{1}{4}E(^1D)$$

$\langle E\rangle_{\text{vs}}$ puede entonces calcularse a partir de las tablas de los niveles de energía atómica (Sección 11.5).

Si se incluye la hibridación $2s$ en los orbitales enlazantes $2p$ del oxígeno del agua, se encuentra que el estado de valencia del oxígeno es una combinación lineal, que incluye términos de las configuraciones $1s^2 2s^2 2p^4$, $1s^2 2s 2p^5$ y $1s^2 2p^6$ (M. Kotani et al. en S. Flugge, ed. *Ecyclopedia of Physics/Handbuch der Physik*, Springer, New York, 1961. Volumen 37, páginas 110-115). La hibridación da una mezcla de configuraciones en el estado de valencia.

El estado de valencia del carbono en el CH_4 es importante. Pese a que la función de onda del estado fundamental del CH_4 es conocida ahora, las mayores contribuciones provienen de las estructuras iónicas; el modo tradicional de obtener el estado de valencia del C es partir de la función de apareamiento perfecto (15.158). A veces se ha dicho, descuidadamente, que el estado de valencia del carbono sp^2 corresponde al término ^5S de la configuración $2s2p^3$ del átomo de carbono. Esto no es correcto. El estado $M_S = 2$ del nivel $2s2p^3$ $^5S_2$ tiene un electrón $2s$ y tres electrones $2p$, teniendo todos los electrones espín α. Es cierto que podemos usar el procedimiento de la Sección 15.9 para formar combinaciones lineales de los orbitales $2s$ y $2p$ y poner, por tanto, cada uno de los cuatro electrones externos del estado $^5S_2$, $M_S = 2$ en un OA híbrido sp^3 sin cambiar la función de onda. Sin embargo, todos estos OA híbridos seguirán teniendo espín α. Por otro lado, cuando sacamos el OA del hidrógeno de la función de onda EV del CH_4 (15.158), dejamos una combinación lineal de dieciseis determinantes, en la que cada OA híbrido sp^3 tiene espín α en ocho determinantes y espín β en ocho determinantes. Así, el estado de valencia del carbono difiere del estado $2s2p^3$, $^5S_2$ $M_S = 2$, y, de hecho, difiere de los otros estados de este término. El estado de valencia obtenido sacando los hidrógenos de (15.158) vuelve a ser una mezcla de estados de los términos S^5, ^3D y ^1D de la configuración atómica $2s2p^3$. [Cuando se incluyen otras estructuras EV del CH_4 además de la (15.158), también obtenemos contribuciones de los términos de las configuraciones $2p^4$ y $2s^2 2p^2$ del estado de valencia del C.] La energía del estado de valencia del carbono está muy por encima de la energía del término ^3P fundamental de la configuración $2s^2 2p^2$, pero la energía ganada formando cuatro enlaces en lugar de dos más compensa la energía necesaria para formar el estado de valencia.

Los potenciales de ionización del estado de valencia se usan para estimar las integrales en cálculos semiempíricos (Secciones 16.4 y 16.5). El potencial de ionización del estado de valencia para un electrón $2p$ en un átomo de carbono con hibridación sp^3, es la diferencia de energía entre el estado de valencia del C con hibridación sp^3 y el estado de valencia del C^+ con hibridación sp^2.

Estado del método EV. El método OM sitúa los electrones en OM ortogonales. El método EV sitúa los electrones en OA no ortogonales. Esta no ortogonalidad hace que los cálculos EV sean una descomunal tarea computacional para una molécula con muchos electrones. Para reducir los cálculos, se pusieron los electrones σ del C_6H_6 en un cálculo EV ab initio [J.M. Norbeck y G.A. Gallup, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3386 (1974)] en OM, pero, aún así, este cálculo no optimizó la geometría molecular, que es una tarea sencilla para un cálculo OM SCF. El método EV permite el cambio que ocurre en los OA en la formación de la molécula incluyendo estructuras iónicas y otras

estructuras resonantes, complicando, por tanto, la función de onda. Se obtienen contribuciones muy grandes de las estructuras iónicas incluso para compuestos como CH_4 y C_6H_6. En contraste con la complicada función de EV, una función de onda determinante simple suele proporcionar una buena descripción del estado electrónico fundamental en la región de la geometría de equilibrio. La función de onda EV tiene la ventaja de disociar apropiadamente. Para cálculos cuantitativos, el método OM eclipsa al método EV, pero todavía hay interés en las generalizaciones del método EV.

La teoría del enlace valencia se ha usado para describir la estructura electrónica de los complejos de los iones de los metales de transición. Sin embargo, el tratamiento EV simple de los iones complejos no es totalmente satisfactorio, y ha sido reemplazado por la teoría del campo de los ligando, que es la teoría OM aplicada a especies cuyos átomos tienen electrones d (o f) (*véase* Murrel, Kettle y Telder, Capítulo 13, *Offenhartz*, Capítulo 9).

15.25 EL MÉTODO DE ENLACE VALENCIA GENERALIZADO

El ***método del enlace valencia generalizado*** (GVB) fue desarrollado en torno a 1970 por Goddard y colaboradores [W.J. Hunt, P.J. Hay y W.A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **57**, 738 (1972); P.J. Hay, W.J. Hunt, y W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 8293 (1972); W.A. Goddard, T.H. Dunning, W.J. Hunt and P.J. Hay, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 368 (1973)].

La función de onda EV de Heitler-London para el estado fundamental del H_2 es [Ecuación (13.101)] $1s_a(1)1s_b(2)+1s_a(2)1s_b(1)$ multiplicada por una constante de normalización y una función de espín. La función de onda GVB del estado fundamental del H_2 reemplaza esta función espacial por $f(1)g(2)+f(2)g(1)$, donde f y g se obtienen por minimización de la integral variacional. Para obtener f y g se desarrolla cada una de ellas en términos de una base de OA y se obtienen los coeficientes del desarrollo por resolución iterativa de las ecuaciones de un electrón, que se parecen a las ecuaciones del método OM SCF.

Claramente, el método GVB dará energías más bajas que la función de onda EV simple. El método GVB permite que ocurra el cambio de los OA en la formación de la molécula, mediante resolución variacional para f y g. En el método EV, este cambio se permite sumando a los términos de la función de onda los que corresponden a las estructuras iónicas y otras estructuras resonantes. La función de onda GVB es, así pues, mucho más simple que la función de onda EV, con estructuras resonantes y cálculos más simples.

El método GVB da una D_e de 4.12 eV para el estado fundamental del H_2, que hay que comparar con los 3.15 eV de la función EV de Heitler-London, los 3.78 eV de la función de Heitler-London-Wang, con exponente orbital optimizado, los 4.03 eV de la función de Weinbaum (13.110), que incluye un término iónico, y los 4.75 eV del valor experimental. Para una distancia internuclear R muy grande, las funciones GVB f y g se aproximan a los orbitales $1s_a$ y $1s_b$. Así, como la ψ EV (y al contrario que ψ OM), la función de onda GVB muestra un comportamiento de disociación correcto. A distancias intermedias, f es una combinación lineal de OA que tiene su contribución más importante del $1s_a$, pero que tiene una contribución significativa del $1s_b$ y contribuciones menores de los otros OA (estas contribuciones reflejan la polarización del OA $1s_a$ que ocurre en la formación de la molécula).

En el método OM, hay un orbital (un OM) para cada par de electrones. En el método GVB, hay dos orbitales (f y g en el ejemplo del H_2) para cada par de electrones.

Para el CH_4, se omite la función de onda EV con estructuras resonancia de (15.158). Para el CH_4, la función de onda GVB es

$$|\overset{\frown}{i_a i_b}|\overset{\frown}{b_{1a} b_{1b}}\overset{\frown}{b_{2a} b_{2b}}\overset{\frown}{b_{3a} b_{3b}}\overset{\frown}{b_{4a} b_{4b}}| \tag{15.160}$$

Los electrones se dividen en pares, y a cada par se le dan dos orbitales. En el método EV se supone

que los orbitales de capa interna, i_a e i_b, son los OA 1s del carbono, el orbital enlazante b_{1a} el OA con hibridación sp^3 del carbono apuntando hacia el H_1, y el b_{1b} el OA 1s del hidrógeno número 1. En el método GVB, no se hacen suposiciones acerca de la naturaleza de los orbitales. Simplemente se desarrolla cada uno de ellos en términos de la base elegida y se resuelven las ecuaciones GVB hasta que se alcanza la autoconsistencia.

Para simplificar los cálculos, el método GVB usa solamente orbitales de diferentes pares que sean ortogonales a los demás. (Por ejemplo, b_{1a} y b_{2a} se suponen ortogonales, pero b_{1a} y b_{1b} no se suponen ortogonales.) Ésta es una buena suposición ya que que la repulsión de Pauli entre pares los mantiene bien separados espacialmente; por otra parte, unos test de los cálculos han demostrado que el requerimiento de ortogonalidad da lugar a poco error.

Para el CH_4, se obtiene que i_a e i_b son, esencialmente, OA C1s; b_{1a} es un orbital centrado principalmente sobre el C, con alguna contribución del H_1: b_{1a} apunta a H_1 y tiene un OA con hibridación $sp^{2.1}$ (usando una base mínima). La hibridación difiere de la hibridación sp^3 de la función de onda EV, como resultado de la contribución del 1$s$$H_1$ al b_{1a}. El orbital b_{1b} se encuentra que es principalmente un OA del 1$s$$H_1$, con alguna contribución del OA del carbono, que polariza. por tanto, al orbital al que apunta al C.

Ya que los electrones de capa interna cambian poco con la formación de la molécula, se puede simplificar el cálculo GVB suponiendo que cada uno de los i_a e i_b son OA C1s, como ocurre en la función de onda EV. Esto produce poca pérdida de precisión.

Para el C_2H_6, un cálculo con una base mínima dio una barrera de rotación de 3.1 kcal/mol, bastante cerca del valor experimental de 2.9 kcal/mol.

Para el C_2H_4, un cálculo GVB dio una descripción del doble enlace como compuesto por un enlace σ y uno π, en contraste con los OM de energía localizada (Sección 15.10), que tienen dos enlaces equivalentes banana en ángulo.

Para el H_2O, un cálculo generó un par de capas internas sobre el oxígeno, dos pares enlazantes equivalentes y dos pares solitarios equivalentes. Con un DZP sobre la base del oxígeno, se obtuvo una energía de −76.11 hartrees, que está por debajo del límite de Hartree-Fock de −76.07 hartrees (Tabla 15.2).

El método GVB (como el método EV) da una descripción en términos de la capa interna localizada, enlazantes y pares solitarios, mientras que se debe llevar a cabo un procedimiento especial, que emplea mucho tiempo, para localizar los OM a partir de los OM SCF canónicos.

El método GVB es más aplicable a moléculas para las que la estructura covalente EV es una buena aproximación.

El método GVB se ha usado para desarrollar descripciones cualitativas del enlace químico; *véase* W.A. Goddard y L.B. Harding, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **29**, 363 (1978).

El método GVB se puede extender escribiendo la función de onda como una combinación lineal de funciones que corresponden a diferentes modos de acoplamiento (combinación) de los espines electrónicos para dar un estado singlete (igual que se hace en el método EV cuando la función de onda se escribe como una combinación lineal de las estructuras covalentes canónicas). Esto da una función de onda GVB sin restringir. A veces, a una función de onda GVB como (15.160) se le denomina función de onda de apareamiento perfecto (PP), para distinguirla de la función de onda GVB sin restringir. El término función de onda GVB de términos sin modificar se refiere usualmente a la función de onda GVB-PP.

15.26 REACCIONES QUÍMICAS

El curso de una reacción química está determinado por la función de energía potencial $U(q_\alpha)$ (Sección 13.1), donde q_α indica las coordenadas de los N núcleos de las moléculas reactivas. Para obtener la superficie de energía potencial (PES) $U(q_\alpha)$ (Sección 15.11) debemos resolver la ecuación

de Scrhödinger electrónica para un número grande de configuraciones nucleares, lo cual es una tarea formidable.

Una vez que se obtiene U, examinamos el camino de energía potencial mínima de U que conecta reactantes y productos. El punto de energía potencial máxima U sobre el camino de mínima energía se denomina ***estado de transición***; éste es un punto de silla sobre la superficie U, ya que es un punto máximo sobre el camino de energía mínima. El estado de transición no es una molécula estable, y la transición de los reactantes a los productos es suave. (Sin embargo, en ciertas teorías de velocidades de reacción, es conveniente adscribir propiedades, tales como la entropía, energía libre y frecuencias vibracionales, al estado de transición.) La diferencia de energía entre el estado de transición y los reactantes (omitiendo las energías vibracionales del punto cero) se llama ***altura de la barrera (clásica)*** para la reacción directa. Para la reacción inversa, la superficie U es la misma que para la reacción directa.

Cuando se conoce la superficie U, es posible (al menos en principio) calcular la constante de velocidad de la reacción, k, en función de la temperatura. Tales cálculos son extremadamente difíciles. Se debe permitir el túnel mecanocuántico a través de la barrera; el efecto túnel es importante en reacciones que implican especies ligeras (e^-, H^+, H, H_2), incluyendo las reacciones que transfieren estas especies entre moléculas pesadas. Además, hay una probabilidad significativa de que las moléculas atraviesen la superficie de reacción por caminos que se desvían algo del camino de energía mínima. Así, se debe efectuar un promedio sobre los diferentes caminos posibles. (En otras palabras, debemos considerar diferentes aproximaciones de las moléculas reactivas, calcular la probabilidad de que la reacción acontezca para cada aproximación y, entonces, promediar adecuadamente estas probabilidades.) La constante de velocidad depende, así, no sólo de la altura de la barrera, sino de la forma global de la superficie de energía potencial. Desde un punto de vista cualitativo, se puede usar el hecho de que una altura de barrera grande significa una pequeña constante de velocidad, y una barrera baja significa una reacción rápida.

Midiendo la constante de velocidad experimental k en función de la temperatura, se puede determinar una ***energía de activación*** experimental E_a, donde $k = A\exp(-E_a/RT)$. La cantidad experimental E_a difiere ligeramente de la altura de la barrera sobre la superficie U. [*Véase* I. Shavitt, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4048 (1968); M. Mezinger y R. Wolfgang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 438 (1969); *Levine, Physical Chemistry*, Sección 23.4.]

Para determinar una superficie de reacción completa $U(q_\alpha)$, es preciso resolver la ecuación de Schrödinger en alrededor de 10 puntos de la superficie para cada una de las $3N - 6$ variables, de forma que se necesitan alrededor de 10^{3N-6} cálculos. Para sistemas de tres, cuatro y cinco átomos, se precisan $10^3, 10^6$ y 10^9 cálculos. Además, ya que el método de Hartree-Fock no suele describir correctamente el proceso de la disociación molecular, debemos incluir la correlación electrónica para calcular una PES precisa.

Excepto para sistemas con muy pocos átomos, está fuera de cuestión el cálculo ab initio preciso de la superficie de energía potencial completa. En lugar de esto, se pretenden encontrar los hechos más importantes de la superficie. Se intenta localizar los puntos de la superficie en los cuales las primeras derivadas $\partial U/\partial q_\alpha$ (las componentes del gradiente) son cero. Éstos son los llamados puntos estacionarios. Un punto estacionario puede ser un mínimo local, un máximo local o un punto de silla. Para determinar la naturaleza de un punto estacionario, se evalúan las $(3N-6)^2$ derivadas segundas $\partial^2 U/\partial q_\alpha \partial q_\alpha$ (las componentes de la hesiana) en los puntos, y se usan estas segundas derivadas para obtener las frecuencias vibracionales (Sección 15.13) en los puntos estacionarios. En un mínimo local, todas las frecuencias vibracionales son números reales. Un estado de transición es un punto de silla de primer orden, y tiene solamente una frecuencia de vibración imaginaria. Un punto de silla de orden elevado tiene dos o más frecuencias de vibración imaginarias, y no es un estado de transición. (De forma equivalente, ya que los valores propios de la matriz hesiana son proporcionales a los cuadrados de las frecuencias vibracionales, la hesiana tiene todos los valores

propios positivos en el mínimo local, y tiene un valor propio negativo en el estado de transición.)

Los mínimos locales corresponden a reactantes, productos o intermedios de reacción. Un ***intermedio de reacción*** (que no se debe confundir con el estado de transición) es un producto de una etapa elemental y un reactivo en un paso elemental subsiguiente, dentro de un mecanismo multietapa. Un intermedio de reacción está ligado a un mínimo en U para todos los desplazamientos nucleares. Los intermedios de reacción a menudo tienen una vida demasiado corta para permitir la determinación espectroscópica de su estructura. Por tanto, una aplicación muy significativa de la química cuántica es la determinación de las estructuras y energías de reacción intermedias relativas; para los resultados OM SCF ab initio, *véase Hehre* et al., Sección 7.3.

Obtener los estados de transición sobre una PES es mucho más duro que encontrar los mínimos locales de energía (Sección 15.11). Los gradientes analíticos de U facilitan la obtención de los estados de transición. Las técnicas para obtener los estados de transición se discuten en H.B. Shlegel, *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 250 (1987); H. B. Schlegel en J. Bertran e I.G. Csizmadia (eds.) *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Kluver, 1989, páginas 33-53; H. B. Schlegel en *Yarkony*, Parte I, Capítulo 8; *Leach*, Sección 4.9.

Después de encontrar un estado de transición (punto de silla de primer orden) sobre una PES, se debe determinar la naturaleza de los reactantes y productos para este estado de transición, siguiendo los caminos en declive desde el punto de silla a los reactantes y a los productos. (*Véase* la discusión tras el IRC.) Además, un estado de transición de baja energía para esos reactantes y productos podría existir en otra parte de la superficie, de forma que se debe explorar la superficie de forma que se encuentre el estado de transición de más baja energía entre series dadas de reactantes y productos.

Una ayuda para obtener los reactantes y productos para un estado de transición dado, es el hecho de que los desplazamientos en el modo normal de vibración que corresponde a la frecuencia imaginaria tienden a estar en las direcciones de los reactantes y productos para este estado de transición. En el programa SPARTAN, se puede producir una animación de este modo.

La PES de una reacción con más de unos cuantos átomos puede tener muchos puntos de silla de primer orden. Por ejemplo, los cálculos sobre la PES de la reacción NH_2 + NO encontraron 3 posibles series de productos, 9 intermedios de reacción y 23 puntos de silla de primer orden [E. W. G. Diau y S.C. Smith, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9236 (1997)].

El conocimiento de los mínimos, los estados de transición y la altura de las barreras de una superficie, da una buena idea del mecanismo de reacción.

Una vez que se han calculado la estructura y las frecuencias vibracionales del estado de transición y la altura de las barreras, se puede obtener una estimación tosca de la constante de velocidad usando la teoría del estado de transición de Eyring (complejo activado) (*véase* cualquier texto de química física). Para resultados más precisos, se debe localizar el camino de mínima energía entre reactantes y productos.

Pese a que la localización del estado de transición es independiente de las coordenadas nucleares usadas en $U(q_\alpha)$, se obtiene que la situación del camino de mínima energía depende de la elección de coordenadas usada. (Por ejemplo, para el H_2O, una posible elección son las distancias $O{-}H_1$ y $O{-}H_2$ y el ángulo OHO, y otra elección serían las distancias $O{-}H_1$,$O{-}H_1$ y $H_1{-}H_2$.) El camino de mínima energía (MEP) usualmente empleado es la ***coordenada de reacción intrínseca*** (IRC), que se define como el camino que podría tomar una partícula clásica deslizándose desde el estado de transición a cada uno de los mínimos por la pendiente con velocidad infinitesimal [*véase* Schlegel, *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 250 (1987)]; el giro hacia afuera de la IRC corresponde al camino de mínima energía (el camino de etapas descendentes desde el estado de transición) sobre una superficie cuyas coordenadas son las coordenadas cartesianas ponderadas con la masa $m_\alpha^{1/2}x_\alpha, m_\alpha^{1/2}y_\alpha, m_\alpha^{1/2}z_\alpha$ de los núcleos, donde m_α es la masa del núcleo α. La IRC también se llama ***camino de reacción.*** Sin embargo, el camino de reación no es igual si se toma para moléculas

reactantes que se mueven de acuerdo con la mecánica clásica, ya que las moléculas tienen energía cinética translacional, rotacional y vibracional. Las técnicas para determinar la IRC se discuten en las referencias precedentes para obtener los estados de transición.

Una vez que se han encontrado los caminos de reacción y la matriz de las constantes de fuerza a lo largo del camino de reacción, se pueden usar versiones mejoradas de la teoría del estado de transición (TST), llamadas *teoría del estado de transición generalizada*, para calcular constantes de velocidad más precisas que las dadas por TST [véanse referencias citadas en D.G. Truhlar, R. Steckler y M.S. Gordon, *Chem. Rev.*, **87**, 217 (1987)], y podemos construir un Hamiltoniano del camino de reacción y usarlo para estudiar cosas tales como transferencia de energía vibracional durante la reacción [W. H. Miller et al., *J. Chem. Phys.*, **72**, 99 (1981); W. H. Miller, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3811 (1983)].

El programa *Gaussian* contiene muchas posibilidades diseñadas para obtener estados de transición, seguir caminos de reacción y explorar PES. Para localizar un estado de transición, se puede introducir una estructura del estado de transición escogida, que sea intermedia entre las estructuras de los reactantes y los productos de las reacciones elementales, y usar la clave Opt=(TS,CalcFC). Las llamadas *Gaussian* TS usan un procedimiento de búsqueda que es apropiado para obtener un punto de silla de primer orden. Las llamadas *Gaussian* CalcFC calculan con precisión las constantes de fuerza (elementos de la matriz hesiana) en los puntos de la geometría inicial, en lugar de usar el procedimiento de estimarlos por defecto (como se hace en la minimización de la energía-Sección 15.11). El uso de CalcFC aumenta el tiempo necesario para el cálculo, pero en la búsqueda del estado de transición aumentan considerablemente las probabilidades de éxito.

En unos pocos casos escogidos, y donde Opt=(TS,CalcFC) no tuvo éxito en la localización de un estado de transición, se puede calcular con *Gaussian* una estimación inicial de la estructura del estado de transición a partir de las estructuras de los reactantes y productos usando un procedimiento llamado tránsito síncrono (ST), y, entonces usar en *Gaussian* esta estimación inicial como punto de partida para la búsqueda del estado de transición. En este procedimiento, se usa la clave Opt=QST2 y una entrada de las estructuras de los reactantes y productos. Para detalles, *véase* Foresman y Frisch, página 46, y el manual *Gaussian*, que está disponible en la dirección web de *Gaussian* (www.gaussian.com/).

La clave IRC hace que *Gaussian* lleve a cabo un cálculo IRC. La entrada para esta tarea es la geometría del estado de transición.

La clave Scan permite usar *Gaussian* para explorar una PES. Se especifican las variables que se barrerán y los rangos de valores que toman.

La más famosa superficie de reacción es quizás $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$. Se ha calculado la superficie del H_3 con una precisión de $\frac{3}{4}$ kcal/mol en 267 puntos, usando funciones de onda CI [B.Liu, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1925 (1973); P. Siegbahn y B. Liu, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2457 (1978)], y se ha ajustado una función potencial analítica a esos puntos [D.G. Truhlar y C.J. Horowitz, *J. Chem. Phys*, **68**, 2466 (1978)]. A partir de esta superficie, se han calculado constantes de velocidad en buen acuerdo con el experimento [M. C. Colton y G.C. Schatz, *Int. J. Chem. Kinet.*, **18**, 961 (1986); G. C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.*, **108**, 532 (1984)]. *véase* también J.V. Michael et al., *Science*. **249**, 269 (1990). PES más precisas para el H_3 son H. Partidge et al.,*J. Chem. Phys.*, **99**, 5951 (1993) y A. I. Boothroyd et al., *J. Chem. Phys.*, **104**, 7139 (1996).

Las comparaciones de los cálculos ab initio HF con los cálculos que incluyen correlación electró-nica indican que, para muchas reacciones, las estructuras del estado de transición HF son razonablemente precisas, pero para ciertas clases de reacciones, las geometrías del estado de transición HF no son fiables [F. Bernardi y M.A. Robb *Adv. Chem. Phys.*, **67**, 155 (1987)]. Para más discusiones, *véase* la Sección 17.1. Los cálculos HF, no suelen dar diferencias precisas de energía entre puntos de las superficies de potencial.

Métodos IMOMO, IMOMM y ONIOM. Los cálculos precisos de las alturas de barreras

de reacción requieren usualmente la inclusión de correlación electrónica, usan bases de tamaño substancial, y son impracticables para moléculas medias y grandes. Para tratar con este problema, el método IMOMO (orbital molecular más orbital molecular integrados) de Morokuma y colaboradores nos permite estimar los cambios de energía implicados en las moléculas grandes, combinando cálculos mecanocuánticos de alto nivel de pequeños sistemas relacionados (sistema *modelo*) con cálculos de bajo nivel del sistema tal cual (sistema *real*) [S. Humbel, S. Sieber y K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **105**, 1959 (1996)]. La energía IMOMO de un sistema se toma como

$$E_{\text{IMOMO}} = E(\text{real, bajo}) + [E(\text{modelo, alto}) - E(\text{modelo, bajo})]$$

Toscamente hablando, la cantidad entre corchetes da una estimación de E(real, alto) $-E$(real, bajo), de forma que E_{IMOMO} es una aproximación a E(real, alto). El bajo nivel podría ser HF, DFT, MP2 o un método OM semiempírico (Sección 16.5). El alto nivel podría ser MP2. MP4, CCSD(T), CASSCF y cosas así. Nótese que "OM" en el nombre IMOMO no es sinónimo de Hartree-Fock, sino que incluye métodos basados en OM como los MP y CC; DFT no usa OM, sino que usa orbitales Kohn-Sham.

Como ejemplo, supongamos que queremos la altura de la barrera de la reacción Cl_a^- + $H_aH_bC_a(Cl_b)C_bH_3 \rightarrow H_2C(Cl_a)CH_3 + Cl_b^-$, donde los subíndices ayudan a distinguir átomos idénticos. El sistema modelo puede tomarse como Cl^- + $H_aH_bC_a(Cl)H_c$, en el que un átomo de H (el *átomo cabecera*) reemplaza al grupo metilo, de forma que proporciona un sistema más pequeño y más fácil de tratar a alto nivel. El carbono del metilo en el sistema real que es reemplazado por el átomo cabecera se denomina átomo *enlace*, El sistema modelo retiene los átomos y enlaces que están inplicados más directamente en la reacción.

Para optimizar las geometrías de los reactantes o la geometría del estado de transición, se varían las distancias de enlace, ángulos y ángulos diedros en el sistema real y en el sistema modelo (sujeto a ciertas restricciones) de forma que, o bien minimizan E_{IMOMO}, o bien localizan el punto de silla de primer orden. Las restricciones IMOMO corresponden a distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros que son los mismos en sistema real y en los sistemas modelos. Por ejemplo, los ángulos $H_aC_aH_b$ en el sistema real y en el sistema modelo son iguales, y el ángulo $H_aC_aC_b$ en el sistema real es igual al ángulo $H_aC_aH_c$ en el sistema modelo. Además, para evitar problemas en la optimización de la geometría, IMOMO toma la distancia de enlace $C_a{-}H_c$ al átomo encapsulado en el sistema modelo, y la distancia $C_a{-}C_b$ al átomo ligado en el sistema real, las dos congeladas en los valores estándar.

El método trabaja bastante bien para obtener las alturas de las barreras, y produce grandes ahorros en tiempo de cálculo.

El método IMOMM (mecánica molecular más orbital molecular integrados) se parece al IMOMO, pero el nivel más bajo que se usa es el método de la mecánica molecular (Sección 16.6), y algunos detalles de la implementación difieren del IMOMO [F. Maseras y K. Morokuma, *J. Compt. Chem.*, **16**, 1170 (1995)]. El método IMOHC (orbital molecular con cabecera armónica integrados) es una modificación de IMOMO y del IMOMM, en la que las distancias de enlace al átomo enlace en el sistema real y al átomo cabecera en el sistema modelo no están congeladas, sino que está permitido que varíen en la optimización [J. C. Corchado y D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1895 (1998)].

El método ONIOM (nuestro propio orbital molecular y mecánica molecular integrados en n capas) es una extensión del IMOMO y del IMOMM que lleva a cabo cálculos sobre n sistemas diferentes usando n niveles de cálculo. Cada sistema y nivel de cálculo constituye una capa. Los métodos IMOMO e IMOMM son versiones del ONIOM con $n = 2$. El ONIOM3 es la versión de tres capas del ONIOM, y usa un sistema real calculado a bajo nivel, un sistema modelo intermedio, calculado a nivel medio, y un pequeño sistema modelo calculado a alto nivel [M. Svensson et al., *J. Phys. Chem.*, **100**, 19357 (1996)].

PROBLEMAS

15.1 Verifique que (15.3) son las posibles especies de simetría para $\mathcal{C}_{2v}$.

15.2 Deduzca las posibles especies de simetría para $\mathcal{D}_2$

15.3 ¿Cuántas funciones de onda moleculares independientes corresponden a (a) un término ^3E, (b) un término ^1E?

15.4 (a) Obtenga el número de CGTF usadas en un cálculo $[4s2p/2s]$ del C_3H_7OH. (b) Obtenga el número de CGTF usadas en un cálculo DZ del C_4H_9OH.

15.5 Para el C_4H_9OH, dé el número de CGTF usados en el cálculo con cada una de las siguientes bases: (a) STO-3G; (b) 3-21G; (c) 6-31G*; (d) 6-31G**; (e) 6-31+G*.

15.6 ¿Cuántas primitivas y cuántas GTF contraídas se usan en un cálculo del $Si_{24}O_{60}H_{24}$ con cada una de estas bases: (a) STO-3G; (b) 3-21G; (c) 6-31G*?

15.7 Use una hoja de cálculo para hacer un ajuste por mínimos cuadrados del STO $S \equiv \pi^{-1/2}e^{-r}$ con una combinación lineal normalizada G_{3N} de tres gausianas cartesianas tipo s normalizadas. Suponga que dividimos el espacio en elementos de volumen infinitesimal $d\tau$; calcule $(S - G_{3N})^2 d\tau$ en un punto en cada elemento de volumen, sume esas cantidades para dar la integral definida $I \equiv \int (S - G_{3N})^2 d\tau$, y varíe los seis parámetros en G_{3N} para minimizar I. (a) Demuestre que $I = 4\pi \int_0^\infty (S - G_{3N})^2 r^2 dr$. (b) Elabore una hoja de cálculo para calcular I como $I \approx \sum_{i=1}^{300} [S(r_i) - G_{3N}(r_i)]^2 4\pi r_i^2 \Delta r$, donde r_i va de 0 a 15 en pasos de $\Delta r = 0.05$. (Más allá de $r = 15$, el integrando de I es despreciable.) Asigne celdas a los exponentes orbitales $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, a los coeficientes multiplicativos d_1, d_2, d_3 de las gausianas individuales normalizadas en las gausianas sin normalizar (que llamaremos G_3), y a los coeficientes $c_1 = Nd_1, c_2 = Nd_2, c_3 = Nd_3$ en las gausianas normalizadas G_{3N}. Comience con una elección inicial para los seis parámetros (los α y los d). Ponga los valores r_1 en la columna A, los valores $S(r_i)$ en la columna B, la función sin normalizar G_3 en la columna C, las cantidades $[G_3(r_i)]^2 r_i^2$ en la columna D, la función normalizada $G_{3N} = NG_3$ en la columna E, y las cantidades $4\pi\Delta r(S - G_{3N}]^2 r_i^2$ en la columna F. Calcule la constante de normalización $N = \{4\pi\Delta r \sum_{i=1}^{300} [G_3(r_i)]^2 r_i^2\}^{-1/2}$ en una celda. Calcule I en una celda. Efectúe la representación de S y G_{3N} en la misma gráfica. Use la opción "Buscar objetivo" de Excel para variar los parámetros en G_3 para minimizar I. Ejecute otra vez la opción "Buscar objetivo" con diferentes elecciones iniciales para los parámetros. (c) ¿Para qué rango de r es significativamente menor G_{3N} que S? ¿Y significativamente mayor que S?

15.8 El ajuste del Problema 15.7 da $S(r) \approx \sum_{i=1}^{3} c_i G_i(r)$, donde $S(r)$ es un STO 1s con exponente orbital 1. Sea $S(r, \zeta) \equiv \zeta^{3/2}\pi^{-1/2}e^{-\zeta r}$. Sea $G_i(r, \zeta)$ la función obtenida reemplazando α_i en $G_i(r)$ por $\alpha_i\zeta^2$. Demuestre que $S(r, \zeta) \approx \sum_{i=1}^{3} c_i G_i(r, \zeta)$.

15.9 Use la hoja de petición en Internet de la base gausiana EMSL para obtener: (a) las funciones de base 6-31G** para el H; (b) las función de base 6-31G* para el C.

15.10 Dé un ejemplo de una molécula para la que las energías HF/6-31G* y HF/6-31G** sean las mismas.

15.11 Para un cálculo son STO en base mínima del H_2, ¿cuántas integrales de repulsión electrónica diferentes, $(rs|tu)$, es necesario calcular, teniendo en cuenta (13.170) y la simetría de la molécula?

15.12 Para el formaldehido: (a) Construya los orbitales de simetría para un cálculo en base mínima de las especies de simetría de cada orbital de simetría (elija el eje x perpendicular al plano molecular). (b) ¿Cuántos OM canónicos σ y π resultan de un cálculo con base mínima? (*Véase* en la Sección 15.10 la discusión del etileno, para la definición de los OM σ y π.) ¿Cuántos OM σ y π ocupados hay en el estado fundamental? (c) Para cada uno de los ocho OM de energía localizada, establezca qué OA aportarán contribuciones significativas. (d) ¿Cuál es el tamaño máximo del determinante secular que aparece en los OM canónicos de base mínima?

15.13 Obtenga los orbitales de simetría de base mínima y sus especies de simetría para el *cis*-1,2-difluoroetileno. Elija el eje x perpendicular al plano molecular.

15.14 Haga un boceto de los OM $1a_1, 3a_1, 1b_1, 4a_1$ y $2b_2$ del agua.

15.15 Dé la forma de las constantes de normalización para los orbitales de simetría de la Ecuación (15.14).

15.16 Suponga que un cálculo del estado fundamental nos da algunos orbitales virtuales para la molécula M. ¿En cuál de las siguientes especies podría ocupar un electrón excitado un OM que se aproxima bien mediante un orbital virtual del estado fundamental de M? (a) M; (b) M^+; (c) M^-. Explíquelo.

15.17 Sea E_{HF} la energía Hartree-Fock de una molécula de capa cerrada; Sea $E^+_{k,\text{HF,aprox}}$ la energía Hartree-Fock aproximada del ión formado quitando un electrón del OM k-ésimo de esta molécula; esta energía se cálcula usando los OM de la molécula sin ionizar. Para la molécula y el ión, la función de onda Hartree-Fock es un determinante simple. Use las Ecuaciones (11.80) a (11.82) [donde (11.82) se modifica para permitir la presencia de varios núcleos] y la Ecuación (13.153) para demostrar que $E_{\text{HF}} - E^+_{k,\text{HF,aprox}} = \varepsilon_k$, donde ε_k es la energía orbital del OM k.

15.18 Escriba los orbitales de simetría para un cálculo con base mínima del H_2.

15.19 Suponga que se lleva a cabo un cálculo SCF que incluye orbitales $3d$ sobre el oxígeno, para la molécula de H_2O (Figura 15.1). Para cada uno de los OM ocupados del estado fundamental del H_2O, use los argumentos de las especies de simetría para decidir cuál de los siguientes OA $3d$ del oxígeno contribuyen a cada OM: $3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$.

15.20 Use (15.24) para demostrar que $1 = \sum_r c_{ri}^2 + 2\sum_{r>s}\sum_s c_{ri}c_{si}S_{rs}$ (b) Use el resultado de (a) para verificar que $\sum_r n_r + \sum_{r>s}\sum_s n_{r-s} = n$.

15.21 Use las tablas citadas en el Problema 15.26c [o una de las disponibles en las tablas de integrales de solapamiento; *véase* la referencia dada tras (16.80)] para verificar los valores de las integrales de solapamiento del H_2O dadas en la Sección 15.7.

15.22 (a) Verifique las poblaciones netas dadas al final del ejemplo de la Sección 15.7. (b) Verifique las poblaciones de solapamiento interatómico $2a_1$ y $1b_2$ del H_2O dadas en la Sección 15.7. (c) Verifique las poblaciones brutas dadas en la Sección 15.7 para las funciones de base del H_2O.

15.23 Use la ley de Coulomb para demostrar que el potencial eléctrico ϕ_{P} en el punto P a una distancia d de la carga puntual Q es $\phi_{\text{P}} = Q/4\pi\varepsilon_0 d$.

15.24 Sobre la Figura 13.9 para el estado fundamental del H_2^+, haga un boceto de los recorridos del gradiente ligados al plano de la figura. Incluya el camino del gradiente que no finaliza en un núcleo.

15.25 Frecuentemente se intercambian los ejes x y z del etileno. en comparación con los de la Figura 15.10. ¿Qué cambia por este motivo en el etiquetado de los OM? [Se mantiene la designación de las especies de simetría de la Tabla 15.3.]

15.26 (a) Siendo el coeficiente de C1s en (15.46) mayor que 1.0 en el OM $1a_1$ del metano, ¿se viola la condición de que el OM esté normalizado? Explíquelo. (b) Use los resultados del Problema 13.60 para expresar el OM $2a_1$ de (15.46) del metano, usando un STO $2s$ no ortogonal. (c) Verifique que el OM $2a_1$ obtenido en la parte (b) está normalizado. [Las integrales de solapamiento necesarias se pueden obtener por interpolación en las tablas de R.S. Mulliken, C.A. Ricke, D. Orloff y H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).]

15.27 Llame a los orbitales de simetría del etileno de la Tabla 15.4 g_1 a g_{14}, en orden. Para cada uno de los ocho OM canónicos del etileno ocupados en el estado fundamental, decida, lo mejor que se pueda, qué orbitales de simetría darán mayores contribuciones; dé el signo de cada orbital de simetría en la expresión OM. (*Pista*: Decida cuántos OM canónicos de capa interna y enlazantes hay; combine los orbitales de simetría de forma que construyan una densidad de carga entre los núcleos para los OM enlazantes. *Una pista más*: El tercer orbital de simetría de la Tabla 15.4 no aporta contribución significativa a $3a_g$.) Haga un boceto de los OM canónicos. Suponer que se usa un orbital $2s$ ortogonalizado.

15.28 Obtenga las componentes del gradiente y los elementos de la matriz hesiana para cada una de las siguientes funciones, donde las c son constantes: (a) $U = c_1x^2 + c_2y^2 + c_3z^3$. (b) $U = c(x + y + z)^2$.

15.29 Dé la elección inicial para la geometría (longitudes de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) de los probables confórmeros de cada una de las siguientes moléculas en el estado fundamental. (a) CH_3OH; (b) C_2H_4; (c)CH_3NH_2; (d) $(CH_3)_2CO$.

15.30 Para la función $U = 2x^2 - y^2$, (a) obtenga los puntos estacionarios; (b) encuentre los puntos de silla de primer orden.

15.31 Considere la función $U = 4(x-1)^2 + 3(y-2)^2$. (a) Mediante inspección, obtenga su mínimo. (b) Parta de un punto arbitrario x_1, y_1 y demuestre que la ecuación de Newton-Raphson (15.72) con todas las derivadas parciales evaluadas exactamente, a partir de U, da el mínimo en un solo paso.

15.32 Para la función $U = 3x^2 + 6y^2$, (a) localice el mínimo por inspección; (b) parta del punto $x = 9, y = 9$ y aplique el método del gradiente conjugado para localizar el mínimo. Efectúe los cálculos a mano. Recuerde que la ecuación de la línea recta que pasa a través del punto x_1, y_1 con pendiente m es $m = (y - y_1)/(x - x_1)$.

15.33 Escriba la matriz de distancia para el H_2O usando la geometría experimental de la Tabla 15.2. Tome el oxígeno como átomo 1.

15.34 ¿Verdadero o falso? (a) Todas las moléculas triatómicas son planas. (b) La matriz distancia es una matriz simétrica. (c) Los elementos diagonales de la matriz distancia son cero. (d) La hesiana es una matriz simétrica.

15.35 La contribución de las vibraciones moleculares a la energía interna molar U_m de un gas de moléculas no lineales de n-átomos es (no se incluye la energía vibracional en el punto cero) $U_{\mathrm{m,vib}} = R\sum_{s=1}^{3N-6} \Theta_s/(e^{\Theta_s/T} - 1)$, donde $\Theta_s \equiv h\nu_s/k$, y ν_s es la frecuencia vibracional del modo normal s. Calcule la contribución a $U_{\mathrm{m,vib}}$ a 25° de un modo normal con número de ondas $\tilde{\nu}_s \equiv \nu_s/c$ de (a) 900 cm^{-1}; (b) 300 cm^{-1}; (c) 2000 cm^{-1}.

15.36 (a) Para el CO_2, un cálculo HF/6-31G* de geometría optimizada da $U_e = -187.634176$ hartrees. Las energías del estado fundamental UHF/6-31G* son -37.680860 y -74.783931 hartrees para el C y el O, respectivamente. Calcule la D_e predicha por HF/6-31G* para el CO_2. (b) Los números de onda vibracionales sin escalar HF/6-31G* para el CO_2 son 745.8, 745.8, 1518.5 y 2585.0 cm^{-1}. Escale estos con 0.89, obtenga la predicción HF/6-31G* para D_0, y compare con el valor experimental $D_0 = 16.56$ eV. Calcule también la energía de atomización predicha en kcal/mol. (c) Las tablas termodinámicas dan $\Delta H^0_{f,0}$ como 246.79 kJ/mol para O(g) y 711.2 kJ/mol para C(g), y dan la diferencia de entalpía molar para el grafito $H_{\mathrm{m,298}} - H_{\mathrm{m,0}}$ como 1.05 kJ/mol. Obtenga las predicciones HF/6-31G* para $\Delta H^0_{f,0}$ y $\Delta H^0_{f,298}$ del $CO_2(g)$. Los valores experimentales son -393.2 kJ/mol y -393.5 kJ/mol.

15.37 Usando las longitudes y ángulos de enlace estándar, escriba las matrices Z usando las coordenadas internas para cada una de las siguientes moléculas: (a) CO_2; (b) CH_4; (c) H_2CO; (d) NH_3; (e) C_2H_4; (f) CH_3OH (haga las conformaciones escalonada y eclipsada); (g) CH_2ClCH_2Cl (conformaciones anti y gauche).

15.38 Dada la siguiente matriz Z (donde los puntos y coma se usan para denotar el final de una fila), dibuje una proyección de Newman de la molécula. C1; C2 1 1.5; F3 1 1.4 2 109.5; Cl4 2 1.8 1 120.0 3 0.0; H5 1 1.1 2 109.5 4 120.0; H6 1 1.1 2 109.5 4 −120.0; O7 2 1.2 1 120.0 3 180.0

15.39 (a) Para el CH_2O, ejecute cálculos de optimización de geometría y frecuencia vibracional HF/3-21G para obtener la geometría predicha, momento dipolar y frecuencias vibracionales. Verifique que todas las frecuencias vibracionales son reales. (b) Repita (a) usando un cálculo HF/6-31G**. Compare los resultados calculados con los resultados experimentales que encuentre en la literatura. (c) Para cada modo normal vibracional, *Gaussian* lista los desplazamientos de las coordenadas cartesianas de cada átomo usando el llamado sistema de coordenadas de "orientación estándar", para el que la geometría de equilibrio se ha especificado primeramente en el cálculo. Haga un bosquejo de cada modo normal del CH_2O usando flechas para mostrar los movimientos atómicos.

15.40 Efectúe cálculos HF/3-21G de simple punto para el H_2O manteniendo constante a 0.96 Å las longitudes de enlace y tomando los ángulos de enlace como 100°, 102°, 104°, 106°, 108°, 110° y 112°. Represente las energías en función del el ángulo de enlace y decida qué orden del polinomio dará un buen ajuste a los datos. Use un programa gráfico o una hoja de cálculo para ajustar los datos con dicho polinomio, y encuentre el ángulo de energía mínima 3-21G para esa longitud de enlace.

15.41 En una matriz Z para los programas *Gaussian*, se pueden usar letras para especificar alguna o todas las coordenadas internas. Por ejemplo, una matriz Z para el HOCl se puede escribir como

```
O1
H2   1    R1
Cl3  1    R2  2  A1
   Variables;
R1   0.96
R2   1.6
A1   108.0
```

Si se quiere mantener el ángulo de enlace constante a 108° durante la optimización de la geometría, la última línea de la precedente matriz Z debería reemplazarse por

```
 Constants:
A1   108.0
```

Incluya un espacio antes de cada una de las palabras `Variables` y `Constants`. (en *Gaussian 94* y *98*, la clave `Opt` se debe reemplazar por `Opt=Z-matrix`.) Construya una matriz Z para una optimización parcial de la geometría para el C_2H_6 en la que el ángulo diedro se mantiene fijo a los valores correspondientes a (a) la forma escalonada; (b) la forma eclipsada. Entonces, lleve a cabo optimizaciones HF/6-31G** para estas dos conformaciones y tome la diferencia de energía para encontrar la barrera predicha para la rotación interna en kcal/mol.

15.42 Use CORINA en Internet para construir modelos y obtener las coordenadas cartesianas para las siguientes moléculas: (a) CH_3OH; (b) HC(O)OH.

15.43 Use ChemOffice Net para responder al Problema 15.42. (No ejecute la minimización de la mecánica molecular.)

15.44 (a) Haga una optimización de geometría HF/3-21G y un cálculo de frecuencias para el NH_3 partiendo de la geometría plana. ¿Es plana la estructura final? ¿Son reales todas las frecuencias vibracionales? (b) Repita el cálculo partiendo de una geometría ligeramente no planar. Sería conveniente usar un átomo ficticio en la matriz Z. (c) ¿Cuál es la barrera predicha por HF/3-21G para la inversión del amoniaco?

15.45 (a) Efectue optimizaciones de geometría HF/3-21G para dos confórmeros del HCOOH, uno con ángulo diedro OCOH de 0° y otro de 180°. Compare las geometrías predichas y los momentos dipolares de los dos confórmeros. ¿Cuál es la diferencia de energía predicha a 0 K, omitiendo la energía en el punto cero? (b) Haga cálculos de frecuencias para esos dos confórmeros y use las frecuencias vibracionales escaladas para obtener la diferencia de energía predicha a 0 K, incluyendo la energía en el punto cero. ¿Son reales todas las frecuencias vibracionales para cada confórmero?

15.46 (a) Haga optimizaciones de geometría parcial HF/6-31G* de las conformaciones del *n*-butano con ángulos diedros CCCC fijos a varios valores. Represente la energía en función del ángulo diedro. A partir de la representación, estime las barreras para la conversión gauche → anti y anti → gauche. (b) Parta de un ángulo diedro de 60° y haga una optimización total de geometría para obtener el ángulo diedro predicho para el confórmero gauche. Calcule la diferencia de energía predicha entre los confórmeros gauche y anti a 0 K, despreciando la energía en el punto cero.

15.47 Haga cálculos HF/6-31G* para obtener las geometrías predichas, momentos dipolares y frecuencias vibracionales de los confórmeros del N_2H_4. ¿Cuál es la diferencia de energía predicha (o diferencias) a 0 K?

15.48 Repita el Problema 15.47 para el propeno, $CH_2=CHCH_3$.

15.49 Obtenga el número de CSF en un cálculo full CI del CH_2SiHF usando una base 6-31G**.

15.50 Sea γ la fracción de la energía de correlación de la base, obtenida por un cálculo CI-SD para una molécula con n electrones. Sasaki demostró que una ecuación aproximada satisfecha por γ es $\gamma^{-1} - 1 = \frac{1}{2}\beta\gamma n - \beta$, donde β es una cantidad cuyo valor va, típicamente, de 0.015 a 0.03 para moléculas que constan de átomos de la primera fila. Para tales moléculas, use esta ecuación para estimar el porcentaje de energía de correlación de la base obtenido por los cálculos CI-SD para n = 20, 50, 100 y 200.

15.51 Cálculos SCF/DZP de core congelado y CI-SD/DZP para el H_2O en su geometría de equilibrio, dieron energías de -76.040542 y -76.243772 hartrees; la aplicación de la corrección de Davidson lleva la energía a -76.254549 hartrees. Obtenga el coeficiente de Φ_0 en la función de onda normalizada CI-SD.

15.52 (a) El Problema 7.42 demostró que si $\hat{H}$ es independiente del tiempo, Ψ como función del tiempo está dada por (7.100), donde las c_n son constantes. Use (7.100) para explicar por qué en el límite $\tau \to \infty$ (donde $\tau \equiv it/\hbar$) tenemos $\Psi = c_{gs}e^{-\tau E_{gs}}\psi_{gs}$, donde Ψ_{gs} es la función de onda del estado fundamental. Por conveniencia, desplazamos el nivel cero de energía, restando la constante V_{ref} a $\hat{H}$, donde V_{ref} se elige como la mejor estimación que tenemos de la energía del estado fundamental E_{gs}. Explique por qué este desplazamiento da $\Psi = c_{gs}e^{-\tau(E_{gs}-V_{\text{ref}})}\psi_{gs}$. (El uso de V_{ref} impide que Ψ llegue a ser muy pequeña o muy grande para τ grande.) (b) Demuestre que la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (7.96) para una molécula de n-electrones es $\partial\Psi/\partial\tau = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2\Psi - (V - V_{\text{ref}})\Psi$. Esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación $\partial C/\partial t = D\nabla^2 C - kC$ para una especie que sufre difusión (con coeficiente de difusión D) y una reacción química de primer orden con constante de velocidad k, donde C es la concentración, supuesto que se reemplaza el espacio tridimensional de la ecuación de difusión con el "espacio" $3n$-dimensional, cuyas variables son las coordenadas de los n electrones.

15.53 Para aplicar apropiadamente el método DQMC, se deben permitir los nodos producidos por el requerimiento de antisimetría de Pauli. (a) Considere un sistema de tres electrones en una caja unidimensional, donde pretendemos que las repulsiones interelectrónicas sean lo suficientemente pequeñas como para que puedan ser ignoradas. Por analogía con la función de onda de orden cero del Li (10.49), escribimos las funciones de onda del estado fundamental para este sistema. (b) Use la ortogonalidad de los tres diferentes factores de espín de tres electrones que multiplican a a, b y c en (10.50) para demostrar que cada factor espacial que corresponde a a, b o c es una función propia de $\hat{H}$. Por tanto, haciendo una simulación de computador DQMC de la ecuación de Scrhödinger con tiempo imaginario, sólo precisamos tratar con uno de los factores espaciales, digamos el correspondiente a a. Para nuestro sistema de electrones en una caja, hay tres variables espaciales, las coordenadas $x_1.x_2$ y x_3 de los tres electrones, y la simulación DQMC se hace en un espacio tridimenaional limitado por las caras de un cubo, sobre las cuales se anula la función de onda. Demuestre que el factor espacial correspondiente a a tiene una superficie nodal definida por $x_2 = x_3$ y que ésta es la superficie nodal en el cubo. (*Pista*: Use una identidad trigonométrica para $sen 2z$.) (c) Demuestre que la superficie nodal $x_2 = x_3$ es un plano que divide el cubo en dos regiones de igual volumen; que en una de esas regiones (aquélla con $x_3 > x_2$) la función de onda es positiva, y en la otra región, la función de onda es negativa. Demuestre también que para cada punto P de una región, hay un punto correspondiente (con los valores de x_2 y x_3 intercambiados) donde la función de onda tiene menos su valor en P. Haciendo la simulación DQMC, se trabaja enteramente con una región y se elimina cualquier camino que cruza la superficie nodal. (Nótese que la concentración C en la ecuación de difusión debe ser siempre positiva o cero.)

15.54 Verifique (15.85) para la perturbación MP, $\hat{H}'$.

15.55 Para deducir el MP $E_0^{(2)}$, hacemos $\psi_s^{(0)} = \Phi_{ij}^{ab}$ en (15.86); la suma sobre los estados excitados $s \neq 0$ en (15.86) se reemplaza por una suma cuádruple sobre $i, j, a,$ y b que produce todos los posibles determinantes que contienen dos espín orbitales excitados y que representan estados diferentes. (a) Para esta suma cuádruple, explique por qué queremos que los límites para a y b sean como en (15.87). (b) Use las reglas de Condon-Slater para evaluar $\langle\Phi_{ij}^{ab}|\hat{H}'|\Phi_0\rangle$ y demuestre que de aquí se obtiene (15.87).

15.56 ¿Verdadero o falso? Un cálculo MP2 no relativista puede dar una energía que es menor que la verdadera energía del estado fundamental no relativista.

15.57 (a) Use los cálculos MP2(FC)/6-31G* para predecir la geometría, frecuencias vibracionales, momento dipolar y energía de atomización del CO_2. Use 0.95 como factor de escala para las frecuencias vibracionales. Compare con los resultados HF/6-31G* y los experimentales (Problema 15.36). (Nótese que el core congelado se da por defecto en los cálculos MP *Gaussian*, de forma que la clave `MP` produce un cálculo FC.) (b) Repetir (a) para el H_2O.

15.58 (a) Demuestre que ψ en (15.89) satisface $\langle\psi|\Phi_0\rangle = \langle\Phi_0|\Phi_0\rangle = 1$, y demuestre que $\langle\psi|\psi\rangle \neq 1$. (b) ¿En qué capítulo anterior de este libro aparece una ecuación como $\langle\psi|\Phi_0\rangle = 1$.

15.59 (a)Verifique la ecuación CC (15.102). (b) Verifique (15.103).

15.60 ¿Cuáles de las siguientes expresiones son funcionales? (a) $\int f(x)dx$; (b) $\int_0^1 f(x)dx$; (c) $\int_0^2 [f(x)+1]^2 dx$; (d) $[f(x)+1]^2$; (e) $df(x)/dx|_{x=0}$

15.61 Sean $\hat{H}_a$ y $\hat{H}_b$ los operadores obtenidos cuando $v(\mathbf{r}_i$ en (15.106) se reemplaza por $v_a(\mathbf{r}_i)$ y $v_b(\mathbf{r}_i)$, respectivamente, donde $v_a(\mathbf{r}_i)$ y $v_b(\mathbf{r}_i)$ difieren en más de una constante. Pruebe que las funciones de onda del estado fundamental $\psi_{0,a}$ y $\psi_{0,b}$ de esos Hamiltonianos deben ser funciones diferentes. *Pista*: Suponga que son la misma función; escriba las ecuaciones de Scrhödinger para $\hat{H}_a$ y $\hat{H}_b$, reste una ecuación de otra y demuestre que esto da lugar a que $v_a(\mathbf{r}_i) - v_b(\mathbf{r}_i)$ es igual a una constante, contradiciendo, por tanto, la información dada y probando que las dos funciones de onda no pueden ser iguales.

15.62 (a) Obtenga $\delta E_x^{X\alpha}/\delta\rho$, donde $E_x^{X\alpha}$ viene dada por (15.135). (b) Si $F[\rho] = \int \rho^{-1}\nabla\rho \cdot \nabla\rho dv$, donde la integral se extiende a todo el espacio y ρ es una función de x, y y z que se anula en el infinito, obtener $\delta F/\delta\rho$.

15.63 Verifique que $\hat{h}^{KS}(1)$ en (15.123) es la misma que la del operador de Fock (15.82) excepto que los operadores de intercambio en el operador de Fock se reemplazan por v_{ci}.

15.64 Verifique las Ecuaciones (15.131) y (15.132).

15.65 Verifique (15.134) para E_i

15.66 Verifique que (15.140) para E_i^{LSDA} se reduce a (15.132) para E_i^{LDA}, si $\rho^\alpha = \rho^\beta$.

15.67 (a) Para una molécula de n-electrones, demuestre que la densidad de probabilidad electrónica viene dada por $\rho(\mathbf{r}) = n\langle\psi|\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|\psi\rangle = \langle\psi|\sum_{i=1}^n \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)|\psi\rangle$, donde $\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) = \delta(x-x_i)\delta(y-y_i)\delta(z-z_i)$. (b) Use las reglas de Condon-Slater para demostrar que si ψ es un determinante de Slater simple de espín orbitales $u_i = \theta_i\sigma_i$, entonces $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\theta_i(r)|^2$.

15.68 (a) Para el CO_2, use cálculos SVWN/6-31G*, BLYP/6-31* y B3LYP/6-31G* para predecir la geometría de equilibrio, frecuencias vibracionales y energía de atomización. No escale las frecuencias vibracionales. Compare los resultados y los tiempos de cálculo con los cálculos HF/6-31G* (Problema 15.36). (b) Repita (a) para el H_2O.

15.69 Repita el Problema 15.45 usando los cálculos B3LYP/6-31G*.

15.70 Use el resultado del teorema del virial (14.18) para demostrar que $\langle v^2\rangle^{1/2}/c - Ze'^2/\hbar c \approx Z/137$ para el átomo de H en el estado fundamental.

15.71 Pruebe que la suma de los números de ocupación EV, n_i, es 1.

15.72 Verifique la Ecuación (15.151) para las estructuras covalentes EV del H_2O.

15.73 Considere los orbitales 1, 2, ..., 6 dispuestos en orden sobre un círculo. Use (15.153) repetidamente para demostrar que el esquema con los apareamientos 1-5, 2-4, 3-6 se puede expresar como una combinación lineal de estructuras sin líneas que se crucen.

15.74 Diseñe un ejemplo de cada uno de los seis tipos de estructuras iónicas polares simples del benceno. Obtenga cuántas estructuras individuales existen de cada tipo.

15.75 Para el 1,3-butadieno: (a) ¿Cuántas estructuras EV covalentes canónicas hay para los electrones π? (b) Dibuje esas estructuras. (c) Dibuje las doce estructuras iónicas polares simples individuales para los electrones π.

15.76 (a) ¿Cuántas estructuras covalentes iónicas hay para los electrones π del naftaleno? (b) De éstas, ¿cuántas son estructuras de Kekulé (no enlaces largos) ? (c) Considerando solamente las estructuras de Kekulé en el naftaleno, ¿qué enlaces predice el método de resonancia que son más cortos?

15.77 Los tres OA híbridos sp^2 equivalentes del C apuntan a los vértices de un triángulo equilátero. Deduzca las expresiones para ellos, suponiendo ortonormalidad.

15.78 Los dos OA híbridos sp equivalentes del átomo de carbono forman un ángulo de 180° entre sí. Dedúzcalos.

15.79 Las reglas de Slater para obtener los exponentes orbitales aproximados de los OA de Slater de las capas K, L y M, son como sigue. El exponente orbital ζ se toma como $(Z - s_{nl})/n$, donde n es el número cuántico principal y Z es el número atómico. La constante de apantallamiento s_{nl} se calcula como sigue: Los OA se dividen en los siguientes grupos:

$$(1s) \quad (2s, 2p) \quad (3s, 3p) \quad (3d)$$

Para obtener s_{nl} se suponen las siguientes contribuciones: (a) 0 para los electrones que están en grupos diferentes al considerado; (b) 0.35 para cada uno de los electrones del grupo considerado, excepto los del grupo $1s$, para los que se considera 0.30; (c) para un orbital s o p, 0.85 para cada electrón cuyo número cuántico n es uno menos que el orbital considerado, y 1.00 para cada electrón más lejano; para un orbital d, 1.00 para cada electrón dentro del grupo.

Calcule los exponentes orbitales de acuerdo con las reglas de Slater para los átomos H, He, C, N, O, S y Ar. Los valores óptimos de ζ para usar cuando se aproxima un OA como un simple STO, se han calculado y se dan en E. Clementi y D.L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963); E. Clementi et al.,*J. Chem. Phys.*,**47**, 1300 (1967). Compare estos valores óptimos con los anteriores valores obtenidos por las reglas de Slater. [Para $n = 4$, Slater toma ζ como $(Z - s_{nl})/3.7$; sin embargo, las reglas de Slater no son, generalmente, fiables para $n \geq 4$.]

15.80 Considere la reacción HCN $\rightarrow$ CNH. (a) Obtenga la geometría de equilibrio del HCN y HNC. (Recuerde que 180° no está permitido como ángulo de enlace en una matriz Z.) (b) Obtenga la estructura del estado de transición HF/6-31G* para esta reacción. *Pista*: Esperamos que la estructura del estado de transición (TS) esté aproximadamente a mitad de camino entre las estructuras de los reactantes y los productos. Así, esperamos un TS triangular con la distancia CN en un punto entre sus valores en el reactivo y en el producto, la distancia HC algo mayor que sus valores en el reactivo, y la distancia HN algo más larga que su valor en el producto. Parta de una elección inicial para la estructura TS. En *Gaussian*, una forma de obtener un TS es reemplazar `Opt` por `Opt(CalcFC, TS)`.

15.81 (a) Para el ácido fórmico, HCOOH, obtenga los dos confórmeros estables a nivel HF/6-31G*; compruebe que cada confórmero es un mínimo local. Entonces, obtenga la estructura del estado de transición HF/6-31G* entre estos confórmeros. (*Véase* también el Problema 15.80.) ¿Cuál es la barrera de la rotación interna HF/6-31G* en torno al enlace simple CO (omitir las energías en el punto cero)? (b) Repita para el alcohol vinílico, CH_2CHOH.

15.82 Exprese la energía electrónica de una molécula en términos de integrales que no implican más de seis coordenadas espaciales.

CAPÍTULO 16

Tratamientos semiempíricos y de mecánica molecular de moléculas

Debido a las dificultades de aplicar los métodos ab initio a moléculas de tamaño mediano y grande, se han desarrollado muchos métodos semiempíricos para tratar tales moléculas. Los primeros métodos semiempíricos trataban solamente los electrones π de moléculas conjugadas. Este capítulo comienza con los métodos semiempíricos de electrones π (Secciones 16.1 a 16.4), y después se consideran los métodos semiempíricos generales (Sección 16.5). El método de la mecánica molecular (Sección 16.6) es un método no mecanocuántico aplicable a moléculas mucho más grandes que aquéllas de las que se ocupan los métodos semiempíricos.

16.1 TRATAMIENTOS OM SEMIEMPÍRICOS DE MOLÉCULAS CONJUGADAS PLANAS

Los OM canónicos de una molécula orgánica insaturada plana se pueden dividir en OM σ y π, según que el valor propio para la reflexión en el plano molecular sea $+1$ o -1, respectivamente (Sección 15.10). Los primeros métodos semiempíricos para compuestos orgánicos conjugados planos (Secciones 16.2 a 16.4) trataban los electrones π separadamente de los electrones σ. Coulson estableció que la justificación para la aproximación de la separabilidad $\sigma - \pi$ se basaba en la simetría de los orbitales σ y π y en la mayor polarizabilidad de los electrones π, que los hace más susceptibles a perturbaciones tales como las que ocurren en las reacciones químicas.

En la ***aproximación π-electrónica***, los electrones $n_\pi \pi$ se tratan separadamente, incorporando los efectos de los electrones σ y los núcleos en una especie de Hamiltoniano π elecrónico efectivo $\hat{H}_\pi$ (recordar la aproximación similar del electrón de valencia; Secciones 13.20 y 15.5):

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}_\pi^{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{n_\pi} \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (16.1)$$

$$\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i) = -\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i) \quad (16.2)$$

donde $V(i)$ es la energía potencial del i-ésimo electrón π en el campo producido por los núcleos de los electrones σ. Entonces, se aplica el principio variacional para obtener la función de onda π-electrónica ψ_π que minimiza la integral variacional $\int \psi_\pi^* \hat{H}_\pi \psi_\pi d\tau$ para dar una energía π-electrónica E_π. La validez de la aproximación π-elecrónica la discutieron Lykos y Parr (*véase Parr*, páginas 41-45, 211-218). Ya que (16.1) no es el verdadero Hamiltoniano electrónico molecular, los tratamientos

que efectúan las aproximaciones π-elecrónicas son semiempíricos. Las principales teorías OM π-electrónicas son el método OM del electrón libre (Sección 16.2), el método OM de Hückel (Sección 16.3), y el método de Pariser-Parr-Pople (Sección 16.4).

16.2 EL MÉTODO OM DEL ELECTRÓN LIBRE

La teoría π-elecrónica semiempírica más simple es el ***método de orbitales moleculares del electrón libre*** (OM EL), desarrollado en torno a 1950. En este método se ignoran las repulsiones interelectrónicas $1/r_{ij}$, y el efecto de los electrones σ se representa por la función energía potencial de la partícula en una caja: $V = 0$ en cierta región, mientras que $V = \infty$ fuera de esta región. Con las repulsiones interelectrónicas omitidas, $\hat{H}_\pi$ en (16.1) se convierte en la suma de Hamiltonianos para cada electrón π; por tanto (Sección 6.2),

$$\hat{H}_\pi \psi_\pi = E_\pi \psi_\pi \tag{16.3}$$

$$\psi_\pi = \prod_{i=1}^{n_\pi} \phi_i \tag{16.4}$$

$$\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i)\phi_i = e_i\phi_i \tag{16.5}$$

$$E_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} e_i \tag{16.6}$$

La función de onda (16.4) no tiene en cuenta el espín o el principio de Pauli. Para hacerlo, debemos poner cada electrón en un espín-orbital $u_i = \phi_i\sigma_i$, donde σ_i es una función de espín (α ó β). Entonces, la función de onda ψ_π se escribe como un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de espín-orbitales. Ya que $\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i)$ no incluye el espín, tenemos $\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i)u_i = e_iu_i$. Cada término de la función producto antisimetrizado ψ_π tiene cada electrón en un diferente espín-orbital [*véase*, por ejemplo, la ecuación precedente (10.48)]. Cuando $\hat{H}_\pi$, que se ha aproximado por las suma de los $\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i)$, actúa sobre cada término de ψ_π, da la suma de las e_i. Por tanto, $\hat{H}_\pi^{\text{core}}\psi_\pi$ se iguala a $\sum_i e_i\psi_\pi$, y (16.6) sigue valiendo cuando se tienen en cuenta el espín y el principio de Pauli.

Para moléculas conjugadas, la aproximación OM EL toma la caja en la que los electrones π se mueven como unidimensional. Tenemos [Ecuación (2.20)]

$$e_i = \frac{n_i^2h^2}{8m_el^2}, \qquad n_i - 1, 2, \ldots \tag{16.7}$$

Los n_i están restringidos por el principio de Pauli: no pueden estar en un OM espacial dado más de dos electrones. En el estado electrónico fundamental, los electrones π llenan los $\frac{1}{2}n_\pi$ OM π de electrones libres más bajos.

Las transiciones π-elecrónicas que dan la absorción electrónica de más baja frecuencia implican que un electrón vaya desde el OM más alto ocupado al más bajo vacante. Por ejemplo, en una molécula en el estado fundamental con seis electrones π, los electrones π llenarán los tres OM EL más bajos, y la transición de más baja frecuencia supone que un electrón vaya desde el OM EL $n = 3$ al $n = 4$. La regla de selección de una partícula en una caja (Sección 9.10) es que Δn debe ser un entero impar, de forma que la transición $\Delta n = 1$ está permitida. Para una molécula conjugada con $n_\pi\pi$ electrones, el OM más alto ocupado es $n = n_\pi/2$, y el modelo OM EL da, para la longitud de onda λ de la transición de más baja frecuencia,

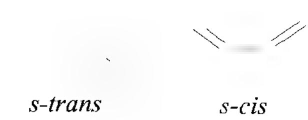
$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(e_{n_\pi/2+1} - e_{n_\pi/2}) = \frac{h}{8m_ecl^2}(n_\pi + 1) \tag{16.8}$$

Aplicaremos el modelo OM EL a los polienos conjugados

$$CH_2 = [CH - CH =]_k CH_2 \tag{16.9}$$

Tomamos l como la longitud en zig zag a lo largo de la cadena de carbonos. Sean l_1 y l_2 las longitudes del enlace simple carbono-carbono y del doble enlace en (16.9). Para el *s-trans*-1,3 butadieno, esos valores son 1.46 Å y 1.34 Å.

El término *s-trans* se refiere a la conformación en torno al enlace simple:



s-trans *s-cis*

La conformación *s-trans* es la observada como dominante para el 1,3-butadieno. Sin embargo los espectros UV, IR y Raman del 1,3-butadieno muestran la presencia de pequeñas cantidades de una segunda conformación. Los cálculos ab initio de alto nivel y el análisis del espectro del butadieno en fase gaseosa, indican que esta segunda conformación es, probablemente, la gauche no planar que se forma con un ángulo diedro CCCC de 38° ± 10° [M. A. Murcko et al., *J. Phys. Chem.*, **100**, 16162 (1966); G.R. De Maré et al., *J. Phys. Chem. A.*, **101**, 3998 (1997)].

El tratamiento OM EL de los polienos conjugados (16.9) permite que los electrones π se muevan un poco más allá del final de la cadena de carbonos, sumando la distancia $\frac{3}{4}l_1 + \frac{1}{4}l_2$ en cada extremo. Esto permite, de hecho, que los OM no estén confinados en las regiones comprendidas entre los átomos enlazados. Tenemos

$$l = kl_1 + (k+1)l_2 + \tfrac{3}{2}l_1 + \tfrac{1}{2}l_2 = (k + \tfrac{3}{2})(l_1 + l_2) = \tfrac{1}{2}(n_C + 1)(l_1 + l_2) \tag{16.10}$$

donde n_C es el número de carbonos. Usando (16.8), (16.10), y $n_\pi = n_C$, tenemos

$$\lambda = 2m_e ch^{-1}(l_1 + l_2)^2(n_C + 1) = (n_C + 1)(64.4\text{ nm}) \tag{16.11}$$

Las bandas de absorción electrónica observadas de mayor longitud de onda para los polienos conjugados (16.9) aumentan monotónicamente desde $\lambda = 162.5$ nm a 447 nm, conforme k pasa de 0 a 9 (H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra*, Academic Press, 1967, página 204). La ecuación OM EL (16.11) predice correctamente la tendencia del aumento de la longitud de onda con el aumento de la longitud de la cadena, pero el acuerdo cuantitativo con el experimento es muy pobre; los valores predichos de λ tienen un descomunal 110 % de error absoluto medio (Problema 16.7a). Este desacuerdo es poco sorprendente en vista de la tosquedad del modelo. [La primera configuración excitada OM EL da lugar a dos términos electrónicos, uno singlete y uno triplete. En el modelo OM EL, el desprecio de las repulsiones electrónicas da lugar a que los términos singlete y triplete tengan la misma energía. La transición electrónica de mayor longitud de onda observada es una transición singlete-singlete, ya que las transiciones singlete-triplete están prohibidas. Estrictamente hablando, deberíamos comparar (16.11) con la media de la diferencia de energía singlete-singlete y singlete-triplete.]

Pese a que el método OM EL simple funciona pobremente para los polienos conjugados, trabaja bastante bien para los iones polimetino con formula

$$(CH_3)_2\overset{+}{N} = CH(-CH = CH)_k - \ddot{N}(CH_3)_2 \tag{16.12}$$

Véase el Problema 16.1 para detalles.

16.3 EL MÉTODO OM HÜCKEL

Las más celebrada teoría π-elecrónica semiempírica es el ***método de orbitales moleculares de Hückel*** (HMO), desarrollado en 1930. Aquí, el Hamiltoniano π-elecrónico (16.1) se aproxima por la forma simple

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^{n_\pi} \hat{H}^{\text{ef}}(i) \tag{16.13}$$

donde $\hat{H}^{\text{ef}}(i)$ incorpora, de alguna manera, los efectos de las repulsiones π-elecrónicas de una forma promedio. Esto suena más bien vago, y, de hecho, el método de Hückel no especifica una forma explícita para $\hat{H}^{\text{ef}}(i)$. Ya que el Hamiltoniano π-elecrónico es la suma de Hamiltonianos unielectrónicos, es posible una separación de variables, como en la teoría OM EL. Las ecuaciones (16.4) y (16.6) donde los OM de Hückel satisfacen

$$\hat{H}^{\text{ef}}(i)\phi_i = e_i\phi_i \tag{16.14}$$

son válidas, ya que no se especifica $\hat{H}^{\text{ef}}$, no hay posibilidad de resolver (16.14) directamente. En lugar de ello se usa el método variacional.

La siguiente suposición en el método HMO es aproximar los OM π como CLOA. En un cálculo con base mínima de un hidrocarburo conjugado plano, los únicos OA de simetría π son los orbitales $2p\pi$ del carbono, donde por $2p\pi$ entendemos los OA $2p$ reales, que son perpendiculares al plano molecular. Así, escribimos

$$\phi_i = \sum_{r=1}^{n_C} c_{ri} f_r \tag{16.15}$$

donde f_r es un OA $2p\pi$ sobre el r-ésimo átomo de carbono, y n_C es el número de átomos de carbono. (16.15) es una función de variación lineal. Los valores óptimos de los coeficientes para los n_C OM π más bajos satisfacen la Ecuación (8.54):

$$\sum_{s=1}^{n_C} [(H_{rs}^{\text{ef}} - S_{rs}e_i)c_{si}] = 0, \qquad r = 1, 2, \ldots, n_C \tag{16.16}$$

donde las e_i son las raíces de la ecuación secular (8.58)

$$\det\,(H_{rs}^{\text{ef}} - S_{rs}e_i) = 0 \tag{16.17}$$

Las suposiciones clave en la teoría de Hückel afectan a las integrales de (16.17). Se supone que la integral H_{rr}^{ef} tiene el mismo valor para cualquier átomo de carbono de la molécula. (Para el benceno, los seis carbonos son equivalentes, y esto no es una suposición; para el 1,3 butadieno, cabe esperar que el H_{rr}^{ef} para un carbono terminal y para uno intermedio difieran ligeramente.) Además, se supone que la integral H_{rr}^{ef} tiene el mismo valor para dos átomos de carbono cualesquiera ligados entre sí, y que se anula para dos átomos de carbono no enlazados entre sí. La integral S_{rr} es igual a 1, ya que los OA están normalizados. La integral de solapamiento S_{rs} se supone que se anula para $r \neq s$. Tenemos

$$H_{rr}^{\text{ef}} = \int f_r^*(i)\hat{H}^{\text{ef}}(i)f_r(i)\,dv_i \equiv \alpha \tag{16.18*}$$

$$H_{rs}^{\text{ef}} = \int f_r^*(i)\hat{H}^{\text{ef}}(i)f_s(i)\,dv_i \equiv \beta \quad \text{para } C_r \text{ y } C_r \text{ enlazados} \tag{16.19*}$$

$$H_{rs}^{\text{ef}} = 0 \quad \text{para } \mathrm{C}_r \text{ y } \mathrm{C}_r \text{ no enlazados entre sí} \qquad \textbf{(16.20)*}$$

$$S_{rs} = \int f_r^*(i) f_s(i)\, dv_i = \delta_{rs} \qquad \textbf{(16.21)*}$$

$$f_r \equiv \mathrm{C}_r 2p\pi \qquad (16.22)$$

donde δ_{rs} es el delta de Kronecker. α se denomina ***integral de Coulomb***, y β es la ***integral de enlace*** (o integral de resonancia). Ya que los carbonos no enlazados entre sí están bien separados en el espacio, la suposición (16.20) es razonable. Sin embargo, tomar la integral de solapamiento como cero para carbonos enlazados entre sí, es una suposición pobre; para orbitales de Slater, S_{rs} para carbonos adyacentes se sitúa en el intervalo 0.2 a 0.3, dependiendo de la distancia de enlace. La inclusión del solapamiento será considerada más tarde.

Queremos que cada OM π esté normalizado. Usando (16.15) y (16.21), obtenemos $1 = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = \langle \sum_r c_{ri} f_r | \sum_s c_{si} f_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle f_r | f_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \delta_{rs} = \sum_r c_{ri}^* c_{ri}$

$$\sum_{r=1}^{n_\mathrm{C}} |c_{ri}|^2 = 1 \qquad (16.23)$$

Ésta es la condición de normalización para el i-ésimo OM de Hückel.

Se supone la planaridad en la aplicación de la teoría HMO a hidrocarburos conjugados. Ocasionalmente esta suposición no es válida. En el bifenilo en fase gas, los dos anillos están girados entre sí un ángulo de 45°, debido a la interferencia estérica entre los hidrógenos *orto*.

A partir de (16.16), está claro que el orden del determinante secular HMO es igual al número de átomos conjugados. Los estudiantes a veces cometen el error de suponer que este orden es siempre igual al número de electrones π.

Butadieno. Para ilustrar el método HMO, consideremos el 1,3-butadieno. La única cosa significativa en el simple tratamiento HMO de un hidrocarburo, es la topología de la estructura de los átomos de carbono; con esto significamos que los carbonos están enlazados entre sí. No hay distinción entre *s-cis* y *s-trans* butadieno. La numeración de los átomos de carbono es

$$\underset{1}{\mathrm{CH_2}} = \underset{2}{\mathrm{CH}} - \underset{3}{\mathrm{CH}} = \underset{4}{\mathrm{CH_2}} \qquad (16.24)$$

Las suposiciones de Hückel (16.18) a (16.20) dan $H_{11}^{\text{ef}} = H_{22}^{\text{ef}} = H_{33}^{\text{ef}} = H_{44}^{\text{ef}} = \alpha$, $H_{12}^{\text{ef}} = H_{23}^{\text{ef}} = H_{34}^{\text{ef}} = \beta$, y $H_{13}^{\text{ef}} = H_{14}^{\text{ef}} = H_{24}^{\text{ef}} = 0$. La ecuación secular es

$$\begin{vmatrix} \alpha - e_k & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - e_k & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - e_k & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - e_k \end{vmatrix} = 0 \qquad (16.25)$$

Ahora dividimos cada fila del determinante por β. Esto divide el determinante por β^4, y, ya que $0/\beta^4 = 0$, tenemos

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (16.26)$$

donde

$$x \equiv \frac{\alpha - e_k}{\beta}, \qquad e_k = \alpha - \beta x \qquad (16.27)$$

Un determinante en el que todos los elementos son cero, excepto los elementos de la diagonal principal y los elementos inmediatamente por encima y por debajo de esta diagonal, recibe el nombre de *continuante.* Cuando los elementos inmediatamente por encima de la diagonal principal son todos iguales, los de la diagonal principal son todos iguales, y los situados inmediatamente por debajo de la diagonal principal son todos iguales, se puede demostrar que el continuante de orden n tiene el valor (T. Muir, *The Theory od Determinants in the Historical Order of Development*, Dover, Volumen 4, 1960, página 401)

$$\begin{vmatrix} a & b & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ c & a & b & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & c & a & b & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & c & a & b \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & c & a \end{vmatrix}_n = \prod_{j=1}^{n} \left[a - 2(bc)^{1/2}\cos\left(\frac{j\pi}{n+1}\right)\right] \tag{16.28}$$

donde el subíndice del determinante denota su orden. La definición de la notación de producto empleada en (16.28) es

$$\prod_{j=1}^{n} b_j = b_1 b_2 b_3 \cdots b_n \tag{16.29}$$

El uso de (16.28) en (16.26) da

$$\prod_{j=1}^{4}\left(x - 2\cos\frac{j\pi}{5}\right) = 0$$

$$x = 2\cos(j\pi/5), \quad j = 1, 2, 3, 4 \tag{16.30}$$

$$x = -1.618, -0.618, 0.618, 1.618 \tag{16.31}$$

Alternativamente, podemos desarrollar el determinante secular para obtener la ecuación algebraica $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$. La substitución $z = x^2$ da lugar a $z^2 - 3z + 1 = 0$, y la fórmula cuadrática da $z = (3 \pm 5^{1/2})/2$. Por tanto, $x = \pm\, z^{1/2} = (3 \pm 5^{1/2})^{1/2}/2^{1/2}$, - $(3 \pm 5^{1/2})^{1/2}/2^{1/2}$.

Correspondiendo a (16.26), las ecuaciones para los coeficientes HMO del butadieno son

$$\begin{aligned} xc_{1j} + c_{2j} \qquad\qquad &= 0 \\ c_{1j} + xc_{2j} + c_{3j} \qquad &= 0 \\ c_{2j} + xc_{3j} + c_{4j} &= 0 \\ c_{3j} + xc_{4j} &= 0 \end{aligned} \tag{16.32}$$

Ahora debemos substituir cada una de las raíces (16.31) en (16.32), como se discutió en la Sección 8.5.

Consideremos primeramente la raiz $x = -1.618$. La primera ecuación de (16.32) da lugar a $-1.618c_1 + c_2 = 0$ (donde, por simplificar, se ha omitido el subíndice j). Como se discutió en la Sección 8.4, las soluciones c_1, c_2, c_3, y c_4 contienen, cada una de ellas, una constante arbitraria multiplicativa. Por tanto, resolveremos para c_2, c_3 y c_4 en términos de c_1. Tenemos $c_2 = 1.618\, c_1$. La segunda ecuación de (16.32) da $c_3 = -c_1 - xc_2 = -c_1 + 1.618(1.618c_1) = 1.618c_1$. La cuarta ecuación de (16.32) da $c_4 = -c_3/x = 1.618c_1/1.618 = c_1$.

Ahora se usa La condición de normalización (16.23) para fijar c_1. Tomando c_1 como número real positivo, tenemos $1 = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = c_1^2 + (1.618c_1)^2 + (1.618c_1)^2 + c_1^2 - 7.236c_1^2$, y $c_1 = 0.372$. Entonces, $c_2 = 1.618\, c_1 - 0.602$, $c_3 - 1.618\, c_1 - 0.602$, y $c_4 = c_1 = 0.372$. El HMO correspondiente a $x = -1.618$ es, entonces, $\phi = 0.372\, f_1 + 0.602\, f_2 + 0.602\, f_3 + 0.372\, f_4$. La energía de este HMO viene dada por (16.27) como $e = \alpha + 1.618\beta$.

La substitución de cada una de las tres raíces restantes en (16.32) da lugar a tres HMO más. Obtenemos los cuatro siguientes HMO normalizados (Problema 16.8):

$$\begin{aligned} \phi_1 &= 0.372f_1 + 0.602f_2 + 0.602f_3 + 0.372f_4 \\ \phi_2 &= 0.602f_1 + 0.372f_2 - 0.372f_3 - 0.602f_4 \\ \phi_3 &= 0.602f_1 - 0.372f_2 - 0.372f_3 + 0.602f_4 \\ \phi_4 &= 0.372f_1 - 0.602f_2 + 0.602f_3 - 0.372f_4 \end{aligned} \tag{16.33}$$

Las energías HMO son

$$\begin{aligned} e_1 &= \alpha + 1.618\beta, \qquad & e_2 &= \alpha + 0.618\beta \\ e_3 &= \alpha - 0.618\beta, \qquad & e_4 &= \alpha - 1.618\beta \end{aligned} \tag{16.34}$$

El OM ϕ_1 en (16.33) no tiene nodos (además del plano molecular), y da lugar a una creación de carga máxima entre los átomos; claramente, éste debe ser el OM π de más baja energía; su energía es $\alpha + 1.618\beta$, y, por tanto, la integral de enlace β debe ser negativa. [*Véase* también la Ecuación (13.62).] El HMO y los niveles de energía se esquematizan en la Figura 16.1. La forma de los nodos es la misma que para las funciones de onda OM EL del butadieno; el número de planos nodales verticales es cero para el OM fundamental, y aumenta en uno para cada OM más alto. A partir de la figura, está claro que esos OM son ortogonales. Podemos aproximar la energía de un electrón en un OA $2p\pi$ del carbono en una molécula por $\int f_i^* \hat{H}^{\text{ef}} f_i dv = \alpha$; un HMO se califica como enlazante o antienlazante de acuerdo con que su energía sea menor o mayor que α.

Polienos conjugados. Para los polienos conjugados (16.9) con n_C átomos de carbono, la ecuación secular HMO implica un continuante similar a (16.26), pero de orden n_C; la Ecuación (16.28) con $b = c = 1$, $a = x$, y $n = n_C$, da $x = 2\cos[j\pi/(n_C + 1)]$, donde $j = 1, \ldots, n_C$. Ya que los valores de x para $j = n_C + 1 - k$ son simplemente los negativos de los otros, podemos escribir

$$x = -2\cos\frac{j\pi}{n_C + 1}$$

$$e_j = \alpha + 2\beta\cos\frac{j\pi}{n_C + 1}, \qquad j = 1, 2, \ldots, n_C \tag{16.35}$$

Ya que β es negativa, e_1 es el nivel de energía π más bajo. Todos los niveles de los electrones π son no degenerados. Los coeficientes HMO son (Problema 16.9)

$$c_{rj} = \left(\frac{2}{n_C + 1}\right)^{1/2} \operatorname{sen}\frac{jr\pi}{n_C + 1} \tag{16.36}$$

En el estado electrónico fundamental de (16.9), los OM π ocupados más altos y vacantes más bajos tienen $j = \frac{1}{2}\, n_C$ y $\frac{1}{2}\, n_C + 1$, respectivamente; la teoría HMO predice que la banda de mayor longitud de onda del espectro de absorción electrónica de un polieno conjugado se da en

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{4\beta}{hc} \operatorname{sen}\frac{\pi}{2n_C + 2} \tag{16.37}$$

donde se ha usado $\cos a - \cos b = -2\,\operatorname{sen}\left[\frac{1}{2}(a + b)\right]\,\operatorname{sen}\left[\frac{1}{2}(a - b)\right]$. La integral de enlace β es un parámetro semiempírico, y se ajusta para dar la mejor aproximación a los datos experimentales. Si usamos la absorción observada del butadieno a $\lambda = 217$ nm, encontramos $|\beta|/hc = 37300\ \text{cm}^{-1}$, $|\beta| = 4.62$ eV. Con este valor de β, calculamos la longitud de onda para los polienos (16.9). Los

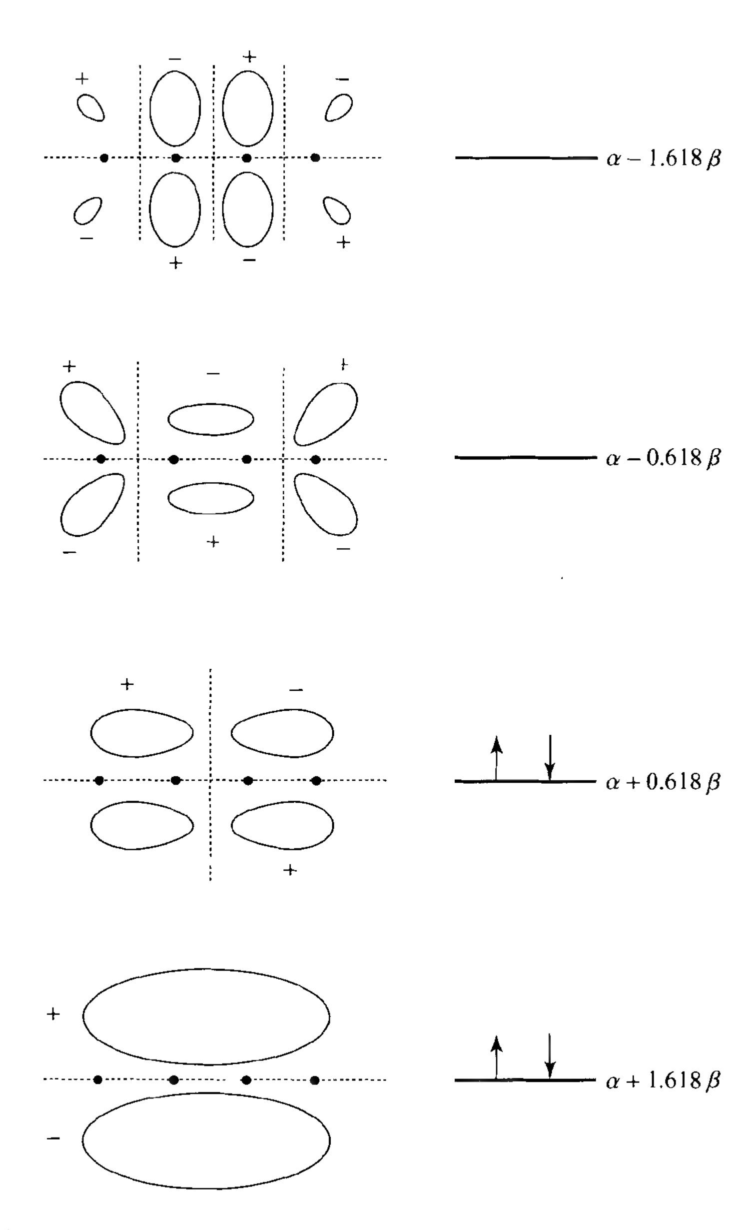


FIGURA 16.1 HMO para el butadieno. Los planos nodales para el OM π se indican mediante líneas de trazos. Se muestra la configuración OM π-elecrónica del estado fundamental.

valores predichos muestran la tendencia correcta de aumento en λ con el aumento de n_C, pero la concordancia con el experimento es mala; los valores de λ predichos muestran un error absoluto medio del 44% para los primeros miembros de la serie (Problema 16.7b).

Un defecto obvio de la aproximación de Hückel para polienos conjugados es el uso de un simple valor de β para cada par de átomos de carbono adyacentes. Las longitudes de enlace en estas moléculas se alternan, y es de esperar que β sea mayor para los carbonos con enlace doble que para los sencillos. Lennard-Jones empleó dos integrales de enlace en polienos, β_1 y β_2, para los enlaces

C−C y C=C, respectivamente [J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **A158**, 280 (1937)]. Con $\beta_1 = -3.32$ eV, $\beta_2 = -4.20$ eV, la concordancia con el experimento mejora mucho con respecto a las predicciones simple-β; el error absoluto medio de los valores λ se reduce en un 9 %.

Benceno. Para el benceno (Figura 16.2), la ecuación secular HMO es

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \qquad (16.38)$$

donde x viene dado por (16.27).

El determinante (16.38) es de una clase especial llamada *circulante*. Un circulante tiene sólo n elementos independientes; aparecen en la primera fila, y las sucesivas filas se forman por permutaciones cíclicas sucesivas de esos elementos. El circulante de n-ésimo orden $C(a_1, a_2, \ldots, a_n)$ es

$$C(a_1,\, a_2,\, a_3,\, \ldots,\, a_n) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & \cdots & a_n \\ a_n & a_1 & a_2 & \cdots & a_{n-1} \\ a_{n-1} & a_n & a_1 & \cdots & a_{n-2} \\ . & . & . & \cdots & . \\ a_2 & a_3 & a_4 & \cdots & a_1 \end{vmatrix}$$

El valor del circulante de n-ésimo orden se puede demostrar que es (T. Muir, *A Treatise on the Theory of Determinantes*, Dover, 1960, páginas 442-445)

$$C(a_1,\, a_2,\, a_3,\, \ldots,\, a_n) = \prod_{k=1}^{n} (a_1 + \omega_k a_2 + \omega_k^2 a_3 + \cdots + \omega_k^{n-1} a_n) \qquad (16.39)$$

donde $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_n$ son las n diferentes raíces n-ésimas de la unidad [Ecuación (1.36)]:

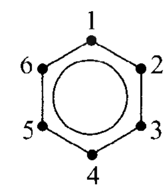
$$\omega_k = e^{2\pi ik/n}, \quad k = 1, 2, \ldots, n, \quad i = \sqrt{-1} \qquad (16.40)$$

La substitución de (16.39) en (16.38), seguida del uso de $\exp[2\pi ik(5/6)] = \exp(-2\pi ik/6)$ y $e^{i\theta} = \cos\theta + i\,\mathrm{sen}\,\theta$, da

$$\prod_{k=1}^{6} (x + e^{2\pi ik/6} + e^{-2\pi ik/6}) = 0, \quad i = \sqrt{-1}$$

$$x = -2\cos\left(\frac{2\pi k}{6}\right), \quad k = 1, \ldots, 6 \qquad (16.41)$$

FIGURA 16.2 Numeración de los carbonos en el benceno.



$$x = -1, +1, +2, +1, -1, -2$$

$$e_i = \alpha + 2\beta,\quad \alpha + \beta,\quad \alpha + \beta,\quad \alpha - \beta,\quad \alpha - \beta,\quad \alpha - 2\beta \tag{16.42}$$

Hay dos niveles de Hückel no degenerados y dos doblemente degenerados. La Figura 16.3 muestra la configuración π-elecrónica del estado fundamental.

Los coeficientes HMO se pueden obtener resolviendo la usual serie de ecuaciones simultáneas, pero es más simple usar la simetría molecular. El operador de simetría $\hat{O}_{C_6}$ conmuta con el Hamiltoniano π-elecrónico, de modo que podemos elegir cada OM de forma que sea función propia de esta rotación de 60°. Ya que $(\hat{O}_{C_6})^6 = \hat{1}$, los valores propios de $\hat{O}_{C_6}$ son las seis raíces sextas de la unidad (Problema 7.20):

$$e^{2\pi ik/6}, \quad k = 0, 1, \ldots, 5 \tag{16.43}$$

($\hat{O}_{C_6}$ tiene algunos valores propios complejos, por tanto no es hermítico. Solamente los operadores que representan cantidades físicas precisan ser hermíticos, y $\hat{O}_{C_6}$ no corresponde a ninguna propiedad física de la molécula.) La substitución de $\phi_j = \sum_{r=1}^{n_C} c_{rj} f_r$ [Ecuación (16.15)] en la ecuación de autovalores $\hat{O}_{C_6}\, \phi_j = e^{2\pi ik/6}\phi_j$, da

$$e^{2\pi ik/6}\phi_j = \hat{O}_{C_6}\phi_j$$

$$\sum_{r=1}^{6} c_{rj} e^{2\pi ik/6} f_r = \sum_{r=1}^{6} c_{rj}\hat{O}_{C_6} f_r = \sum_{r=1}^{6} c_{rj} f_{r-1} = \sum_{r=1}^{6} c_{r+1,j} f_r$$

donde $f_0 \equiv f_6$, y $c_{7j} = c_{1j}$. Igualando los coeficientes de los OA correspondientes, tenemos

$$c_{r+1,j} = e^{2\pi ik/6} c_{rj} \tag{16.44}$$

La condición de normalización (16.23) es $\sum_{r=1}^{6} |c_{rj}|^2 = 1$, y la Ecuación (16.44) muestra que todos los coeficientes del j-ésimo OM tienen el mismo valor absoluto. Por tanto,

$$|c_{rj}| = 1/\sqrt{6}, \qquad r = 1, 2, \ldots, 6 \tag{16.45}$$

Haciendo $c_{1j} = 1/\sqrt{6}$ y usando (16.44), tenemos los coeficientes deseados. Para encontrar qué coeficientes corresponden a cada energía, evaluamos la integral variacional:

$$e_j = \int \phi_j^* \hat{H}^{\text{ef}} \phi_j \, dv = \sum_{r=1}^{6}\sum_{s=1}^{6} c_{rj}^* c_{sj} \int f_r^* \hat{H}^{\text{ef}} f_s \, dv$$

$$= \sum_{r=1}^{6} |c_{rj}|^2 \alpha + \sum_{r=1}^{6} c_{rj}^* c_{r+1,j}\, \beta + \sum_{r=1}^{6} c_{rj}^* c_{r-1,j}\, \beta$$

FIGURA 16.3 OM de Hückel para el benceno.

$$= \alpha + e^{2\pi ik/6} \sum_{r=1}^{6} |c_{rj}|^2 \beta + e^{-2\pi ik/6} \sum_{r=1}^{6} |c_{rj}|^2 \beta$$

$$= \alpha + 2\beta \cos\,(2\pi k/6), \qquad k = 0, \ldots, 5 \tag{16.46}$$

que está de acuerdo con (16.42). De (16.44), (16.45) y (16.46), los OM de Hückel y las energías para el benceno son

$$\begin{aligned}
\varphi_1 &= 6^{-1/2}(f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6)\\
\varphi_2 &= 6^{-1/2}(f_1 + e^{\pi i/3} f_2 + e^{2\pi i/3} f_3 - f_4 + e^{4\pi i/3} f_5 + e^{5\pi i/3} f_6)\\
\varphi_3 &= 6^{-1/2}(f_1 + e^{-\pi i/3} f_2 + e^{-2\pi i/3} f_3 - f_4 + e^{-4\pi i/3} f_5 + e^{-5\pi i/3} f_6)\\
\varphi_4 &= 6^{-1/2}(f_1 + e^{2\pi i/3} f_2 + e^{4\pi i/3} f_3 + f_4 + e^{2\pi i/3} f_5 + e^{4\pi i/3} f_6)\\
\varphi_5 &= 6^{-1/2}(f_1 + e^{-2\pi i/3} f_2 + e^{-4\pi i/3} f_3 + f_4 + e^{-2\pi i/3} f_5 + e^{-4\pi i/3} f_6)\\
\varphi_6 &= 6^{-1/2}(f_1 - f_2 + f_3 - f_4 + f_5 - f_6)
\end{aligned} \tag{16.47}$$

$$e_1 = \alpha + 2\beta, \quad e_2 = \alpha + \beta, \quad e_3 = \alpha + \beta$$
$$e_4 = \alpha - \beta, \quad e_5 = \alpha - \beta, \quad e_6 = \alpha - 2\beta$$

La condición (16.44) que determina los coeficientes de los OM π para el benceno se dedujo solamente a partir de consideraciones de simetría, sin usar las aproximaciones de Hückel. Así, los OM (16.47) son (excepto las constantes de normalización) la base mínima correcta de los OM π-elecrónicos SCF del benceno. (Las energías Hückel $e_1, \ldots, e_6$ no son, sin embargo, las energías orbitales SCF verdaderas; el método de Hückel ignora las repulsiones electrostáticas, y toma la energía π elecrónica total como la suma de las energías orbitales. El método SCF tiene en cuenta las repulsiones electrónicas de una forma promediada, y la energía SCF total no es la suma de las energías orbitales.) Una situación similar se da en el etileno, donde la base mínima de los OM π (Sección 15.10) se determina solamente por simetría. (Un cálculo de base extendida del benceno mezclaría los OA $3p\pi, 3d\pi, \ldots$ del carbono, y las contribuciones de estos OA deben determinarse por un cálculo SCF explícito.)

Los OM (16.47) para los niveles π degenerados son complejos. Los dos OM de cada nivel degenerado son complejos conjugados uno del otro; sumando y restando esos OM, obtenemos las formas reales, comúnmente usadas:

$$\varphi_{2,\,\text{real}} = 2^{-1/2}(\varphi_2 + \varphi_3), \qquad \varphi_{3,\,\text{real}} = -2^{-1/2} i(\varphi_2 - \varphi_3)$$

$$\begin{aligned}
\phi_{2,\,\text{real}} &= 12^{-1/2}(2f_1 + f_2 - f_3 - 2f_4 - f_5 + f_6)\\
\phi_{3,\,\text{real}} &= \tfrac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_5 - f_6)\\
\varphi_{4,\,\text{real}} &= 12^{-1/2}(2f_1 - f_2 - f_3 + 2f_4 - f_5 - f_6)\\
\varphi_{5,\,\text{real}} &= \tfrac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_5 - f_6)
\end{aligned} \tag{16.48}$$

La Figura 16.4 muestra los OM π-elecrónicos reales del benceno. Nótese la creación de carga entre los núcleos para los OM enlazantes

Las especies de simetría de los OM π del benceno son (*Schonland,* página 210)

OM	ϕ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
Especies de simetría	a_{2u}	e_{1g}	e_{1g}	e_{2u}	e_{2u}	b_{2g}

La configuración π-elecrónica del estado fundamental es $(1a_{2u})^2(1e_{1g})^4$.

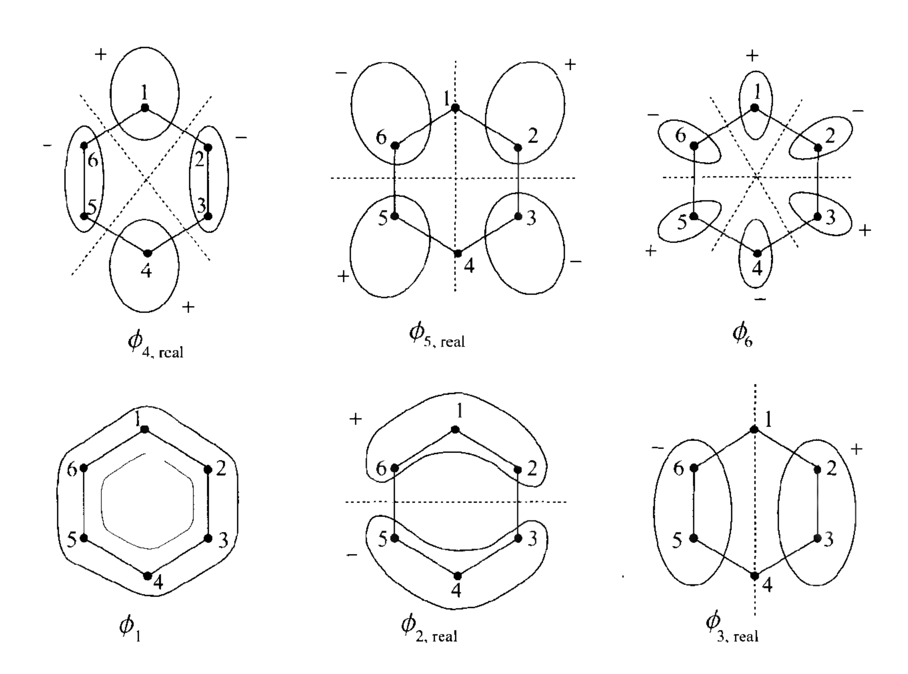


FIGURA 16.4 OM π (forma real) del benceno. Se muestra una vista desde arriba. Los OM π cambian de signo por reflexión en el plano molecular, que es un plano nodal para ellos. Las líneas de trazos indican planos nodales perpendiculares al plano molecular.

Polienos conjugados monocíclicos. Para los polienos conjugados monocíclicos planares, C_nH_n, podemos usar el mismo tratamiento que para el benceno, C_6H_6. Reemplazando 6 por n_C en (16.46), (16.44) y (16.45), obtenemos como energías y coeficientes HMO

$$e_k = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi k}{n_C}, \qquad k = 0, \ldots, n_C - 1 \tag{16.49}$$

$$c_{rk} = \frac{1}{\sqrt{n_C}} \exp\left[\frac{2\pi i(r-1)k}{n_C}\right], \quad i = \sqrt{-1} \tag{16.50}$$

$$\phi_k = \frac{1}{\sqrt{n_C}} \sum_{r=1}^{n_C} \exp\left[\frac{2\pi i(r-1)k}{n_C}\right] f_r \tag{16.51}$$

donde $f_r = C_r 2p\pi$. Nótese que el índice k en estas ecuaciones no corresponde al orden real de los OM; el OM más bajo tiene $k = 0$; le siguen los OM con $k = 1$ y $k = n_C - 1$; siguen los OM con $k = 2$ y $k = n_C - 2$; y así sucesivamente.

Se puede usar un recurso nemotécnico divertido para las energías HMO (16.49) [A.A. Frost y B. Musulin, *J. Chem.Phys.*, **21**, 572 (1953)]. Se inscribe un polígono regular de n_C caras en un círculo de radio $2|\beta|$, poniendo un vértice en la parte inferior del círculo. Si se agrega una escala vertical de energía, haciendo coincidir la energía α con el centro del círculo, entonces cada vértice del polígono está localizado en una energía HMO (Fígura 16.5). El método da las degeneraciones y el espaciado correctos de los niveles de Hückel de los hidrocarburos cíclicos C_nH_n (Problema 16.12).

Consideremos los niveles de energía de Hückel para el polieno monocíclico C_nH_n. La capa más baja consta de un nivel no degenerado, y alberga dos electrones. Cada una de las restantes capas ligadas consta de un nivel doblemente degenerado, y alberga cuatro electrones. (Si n_C es

par, el nivel de energía π más elevado es no degenerado, pero este nivel no está ocupado en el estado fundamental.) Para tener una configuración π-elecrónica de capa llena estable, vemos que el número de electrones π debe satisfacer

$$n_\pi = 4m + 2, \qquad m = 0, 1, 2, \ldots \tag{16.52}$$

Ésta es la famosa regla $4m + 2$ de Hückel, que atribuye estabilidad extra a los sistemas conjugados monocíclicos que satisfacen (16.52). Con $4m + 1$ o $4m - 1$ electrones π, el compuesto es un radical libre. Con electrones $4m$ π, hay dos electrones en una capa que puede soportar cuatro electrones, y la regla de Hund predice un triplete (diradical) en el estado fundamental.

El benceno satisface la regla $4m + 2$. Al radical pentadienilo $\cdot C_5H_5$ le falta un electrón para satisfacer (16.52); el anión ciclopentadienilo $C_5H_5^-$ satisface la regla $4m + 2$; el catión $C_5H_5^+$ se predice que tiene un estado fundamental triplete y que es altamente reactivo. Esas predicciones se confirman: el $C_5H_5^-$ se encuentra que es considerablemente más estable que el $C_5H_5^+$ ó el $\cdot C_5H_5$. Del mismo modo, $C_7H_7^+$ será más estable que el $\cdot C_7H_7$, o el C_7H_7 , como se ha verificado experimentalmente; por ejemplo, la sal $C_7H_7^+Br$ se ha preparado realmente.

Por la regla $4m + 2$ se predice que el C_4H_4 tiene un estado fundamental triplete. El ciclobutadieno, C_4H_4, sintetizado por vez primera en 1965, es un compuesto altamente reactivo que se dimeriza a temperaturas por encima de los 35 K. Las observaciones experimentales y los cálculos teóricos están de acuerdo en que el estado electrónico fundamental es singlete, con una geometría rectangular y unas longitudes de enlace carbono-carbono próximas a las longitudes de un enlace simple y doble ordinarios. [*véase* D.W. Whitman y B.K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.*,**102**, 4272 (1980); W. T. Borden y E.R. Davidson, *Acc. Chem. Res.*,14, 69 (1981)]. La razón para esta violación de la regla de Hund se discute en H. Kollmar y V. Staemmler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3583 (1977).

La teoría HMO predice que el ciclooctatetraeno plano C_8H_8 tendrá un estado fundamental triplete. Experimentalmente, el C_8H_8 tiene una estructura de "tubo", no plana, con enlaces simples y dobles alternando. La no planaridad deriva de tensiones estéricas en la geometría plana debidas a la desviación del ángulo de enlace de 120° en los carbonos con hibridación sp^2; por tanto, C_8H_8 no proporciona un buen test de la regla $4m + 2$. El dianión $C_8H_8^{-2}$, satisface la regla $4m + 2$. Se ha preparado la sal $K_2C_8H_8$, y la evidencia es que $C_8H_8^{-2}$ es plano. La estabilidad extra que proviene de la deslocalización de los electrones π es suficiente para superar las tensión estérica.

Los compuestos monocíclicos C_nH_n se denominan *anulenos*. El benceno es el [6]anuleno. Los anulenos con $n = 10,12,14$ y 16 sufren tensión estérica y repulsiones substanciales entre hidrógenos no enlazados, impidiendo, por tanto, la planaridad y un test clarificador de la regla $4m + 2$. Se obtiene que el [18]anuleno es casi plano con distancias de enlace casi iguales, y muestra comportamiento químico aromático, de acuerdo con la regla $4m + 2$. La estabilización ganada por la deslocalización π-electrónica llega a ser despreciable, conforme n tiende a infinito, en los anulenos

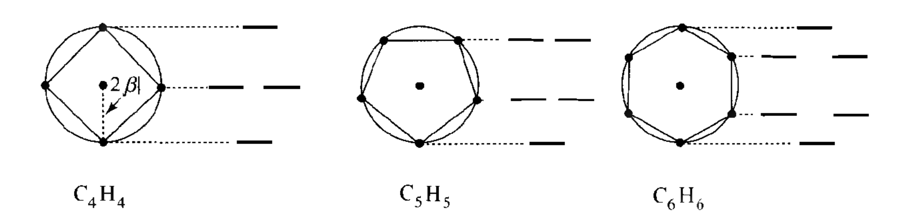


FIGURA 16.5 Dispositivo nemotécnico para las energías HMO de hidrocarburos monocíclicos planos. Los niveles que se muestran son los del butadieno, ciclopentadienilo y benceno.

aromáticos $C_{4m+2}H_{4m+2}$; *véase* la discusión sobre la energía de deslocalización después de esta sección.

En la discusión precedente, usamos los mismos HMO para un compuesto neutro que para sus iones relacionados. El método de Hückel ignora las repulsiones electrónicas, de forma que los HMO permanecen inalterados cuando se añaden o quitan electrones π.

La regla $4m+2$ se aplica, a veces, a sistemas policíclicos; sin embargo, la forma (16.49) de los niveles HMO vale solamente para un sistema monocíclico, y no está justificado el uso de la regla $4m+2$ para sistemas policíclicos.

La regla $4m+2$ no depende realmente de las suposiciones de Hückel (16.18) a (16.21). Los OM π del C_nH_n (16.51) se dedujeron sólo mediante consideraciones de simetría, y son los OM π SCF de base mínima. Con $k=0$, tenemos un OM con todos los signos más en los OA. Claramente, este OM tiene una energía más baja que cualquiera de los otros. Para los OM restantes, los miembros del par con $k=j$ y $k=n_C-j$ son conjugados complejos entre sí, y deben tener la misma energía. (Ya que $\hat{H}$ es hermítico, tenemos $\int \phi^* \hat{H} \phi dv = \int (\phi^*)^* \hat{H} \phi^* dv$. Así, los OM excitados se dan en pares (excepto que cuando n_C es par, el OM con $k=\frac{1}{2}n_C$ es no degenerado; con signos más y menos alternando en los OA, éste es el OM de energía más elevada). La disposición del nivel π degenerado más bajo seguido de niveles π doblemente degenerados vale, así, para los OM SCF de base mínima. Desde luego, las energías (16.49) no son las energías orbitales correctas SCF.

Naftaleno. Consideremos ahora el tratamiento HMO del naftaleno. Para el butadieno y el benceno, hemos ido a la ecuación secular sin prestar atención a la etapa intermedia de construcción de los orbitales de simetría a partir de los OA $2p\pi$. Para estas moléculas, la ecuación secular fue suficientemente fácil de resolver sin las simplificaciones introducidas por los orbitales de simetría. Para el naftaleno, el determinante secular de 10×10 es difícil de tratar, y primeramente obtenemos los orbitales de simetría. El grupo puntual del naftaleno (Fig. 16.6) es $\mathcal{D}_{2h}$. Las posibles especies de simetría están en la Tabla 15.3. Los OA C$2p\pi$ tienen todos valor propio -1 para la reflexión en el plano molecular (yz). Cada orbital de simetría será alguna combinación lineal de OA que permuta con otra por reflexiones de simetría (recuérdese el etileno). Por tanto, para ayudar a encontrar los orbitales de simetría, examinamos los efectos de las operaciones $\hat{\sigma}(xy)$ y $\hat{\sigma}(xz)$ sobre los OA π. Obtenemos que los OA π entran dentro de tres conjuntos

$$1, 4, 5, 6 \qquad 2, 3, 6, 7 \qquad 9, 10$$

donde los miembros de cada serie permutan con los de otra mediante reflexiones. (Ésos son también los carbonos químicamente equivalentes.) Cada orbital de simetría debe ser alguna combinación lineal de los OA de una serie dada. El naftaleno y el etileno tienen el mismo grupo puntual, y la forma de los orbitales de simetría del hidrógeno en la tabla 15.4 nos da los orbitales de simetría de los dos primeros de la anterior serie de los OA del naftaleno. Los orbitales de simetría y sus fácilmente verificadas especies de simetría son, entonces,

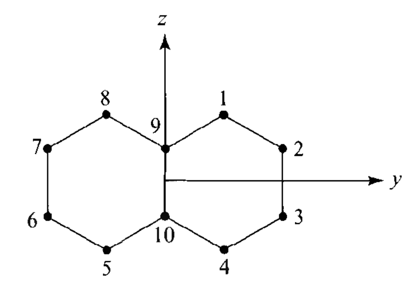


FIGURA 16.6 Ejes para el naftaleno. El eje x es perpendicular al plano molecular.

$$
\begin{aligned}
b_{3u}:&\quad g_1 = \tfrac{1}{2}(f_1 + f_4 + f_5 + f_8), \quad g_2 = \tfrac{1}{2}(f_2 + f_3 + f_6 + f_7)\,, \quad g_3 = 2^{-1/2}(f_9 + f_{10})\\
a_u:&\quad g_4 = \tfrac{1}{2}(f_1 - f_4 + f_5 - f_8), \quad g_5 = \tfrac{1}{2}(f_2 - f_3 + f_6 - f_7)\\
b_{2g}:&\quad g_6 = \tfrac{1}{2}(f_1 - f_4 - f_5 + f_8), \quad g_7 = \tfrac{1}{2}(f_2 - f_3 - f_6 + f_7)\,, \quad g_8 = 2^{-1/2}(f_9 - f_{10})\\
b_{1g}:&\quad g_9 = \tfrac{1}{2}(f_1 + f_4 - f_5 - f_8), \quad g_{10} = \tfrac{1}{2}(f_2 + f_3 - f_6 - f_7)
\end{aligned}
$$

Las constantes $\frac{1}{2}$ y $1/\sqrt{2}$ normalizan los orbitales de simetría, haciendo uso de la aproximación $S_{rs} = \delta_{rs}$ [Ecuación (16.21)].

En lugar de usar f_r como funciones de base, construimos la ecuación secular usando los orbitales de simetría como funciones de base:

$$\det[\langle g_p|\hat{H}^{\text{ef}}|g_q\rangle - \langle g_p|g_q\rangle e_k] = 0$$

El determinante secular tiene forma diagonal por bloques (Sección 15.6), y tenemos que resolver dos ecuaciones cúbicas y dos cuadráticas. Usando $S_{rs} = \delta_{rs}$, obtenemos que

$$\langle g_p|g_q\rangle = \delta_{pq}$$

cuando g_p y g_q pertenecen a la misma especie de simetría. También

$$
\begin{aligned}
\langle g_1|\hat{H}^{\text{ef}}|g_1\rangle &= \tfrac{1}{4}\langle f_1 + f_4 + f_5 + f_8|\hat{H}^{\text{ef}}|f_1 + f_4 + f_5 + f_8\rangle = \tfrac{1}{4}(\alpha + \alpha + \alpha + \alpha) = \alpha\\
\langle g_1|\hat{H}^{\text{ef}}|g_2\rangle &= \tfrac{1}{4}\langle f_1 + f_4 + f_5 + f_8|\hat{H}^{\text{ef}}|f_2 + f_3 + f_6 + f_7\rangle = \tfrac{1}{4}(\beta + \beta + \beta + \beta) = \beta
\end{aligned}
$$

Evaluando los elementos matriz restantes, obtenemos como ecuación secular para los OM b_{3u}

$$
\begin{vmatrix}
\alpha - e_k & \beta & \sqrt{2}\beta\\
\beta & \alpha + \beta - e_k & 0\\
\sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - e_k
\end{vmatrix} = 0, \qquad
\begin{vmatrix}
x & 1 & \sqrt{2}\\
1 & x + 1 & 0\\
\sqrt{2} & 0 & x + 1
\end{vmatrix} = 0
$$

$$(x + 1)(x^2 + x - 3) = 0$$

$$x = -1, \quad -\tfrac{1}{2} \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{13}$$

Se deja como ejercicio la resolución de las tres ecuaciones seculares restantes. Los niveles de energía HMO del naftaleno, en orden de energía creciente, se encuentra que son (Problema 16.19)

$$
\begin{gathered}
\alpha + 2.303\beta, \quad \alpha + 1.618\beta, \quad \alpha + 1.303\beta, \quad \alpha + \beta, \quad \alpha + 0.618\beta\\
\alpha - 0.618\beta, \quad \alpha - \beta, \quad \alpha - 1.303\beta, \quad \alpha - 1.618\beta, \quad \alpha - 2.303\beta
\end{gathered}
$$

Los niveles son todos no degenerados ($\mathcal{D}_{2h}$ tiene solamente especies de simetría A y B).

Los coeficientes HMO se obtienen resolviendo las apropiadas series de ecuaciones simultáneas (Problema16.19).

Hicrodarburos alternantes. Nótese que los HMO del naftaleno, como los del butadieno y benceno, están apareados, lo que significa que para cada HMO con energía $\alpha - x\beta$, hay un HMO con energía $\alpha + x\beta$. Esto se puede probar que es cierto para todo hidrocarburo alternante (para la demostración, *véase* el Problema 16.24). Un **hidrocarburo alternante** es un hidrocarburo conjugado plano en el que los átomos de carbono se pueden dividir en una serie de carbonos con asterisco y una serie sin asterisco, con los carbonos con asterisco enlazados solamente a los carbonos sin asterisco, y viceversa (Figura 16.7). Todos los hidrocarburos conjugados planos son alternantes, excepto aquéllos que contienen un anillo con un número impar de carbonos.

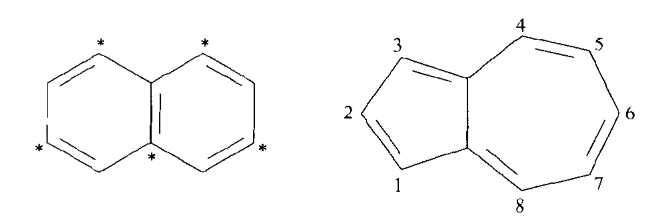


FIGURA 16.7 El naftaleno es un hidrocarburo alternante, y el azuleno es un hidrocarburo no alternante.

Transiciones electrónicas. El número de ondas predicho para las transiciones entre el HMO más alto ocupado y el más bajo vacante de un hidrocarburo conjugado es

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{|\beta|}{hc}\Delta x \tag{16.53}$$

done Δx es la diferencia en los valores de x [Ecuación (16.27)] para los dos OM. Para el naftaleno, $\Delta x = 1.236$, y la $1/\lambda$ observada es 34700 cm^{-1}. Eligiendo β para ajustar la longitud de onda observada del naftaleno (debido a la degeneración orbital de su primer término excitado, el benceno es atípico), obtenemos

$$|\beta|/hc = 28100\,\text{cm}^{-1}, \qquad |\beta| = 3.48\,\text{eV}$$

La comparación de las absorciones de mayor longitud de onda, predichas y observadas, para hidrocarburos bencenoides, muestra una concordancia solamente relativa con el experimento, con muchas desviaciones de unos cuantos miles de cm^{-1}.

Se puede obtener un mejor acercamiento si se ajustan las frecuencias a una línea recta que no pase a través del origen; esto es, usamos

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}|\beta|\,\Delta x + a \tag{16.54}$$

Un ajuste por mínimos cuadrados de los datos del hidrocarburo bencenoide da [E. Heilbronner y J.N. Murrell, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2611]

$$a = 8200\text{ cm}^{-1}, \quad |\beta|/hc = 21900\text{ cm}^{-1}, \quad |\beta| = 2.72\text{ eV} \tag{16.55}$$

Estas constantes proporcionan un buen ajuste a los datos; la desviación estándar es 600 cm^{-1}. Desde luego, con dos parámetros en lugar de uno, es obligado que mejore la concordancia. El hecho de que una teoría semiempírica con varios parámetros ajustables dé buen ajuste con los datos experimentales, no debe tomarse como prueba abrumadora de la validez de la teoría.

Podemos justificar parcialmente el término constante en (16.54) como sigue. El método de Hückel desprecia las repulsiones electrónicas y, por tanto, no distingue entre términos singletes y tripletes. Por tanto, compararemos (16.53) con la diferencia de energía entre el estado fundamental y el promedio de las energías de los términos singlete y triplete de la configuración con un electrón excitado al HMO vacante más bajo. Las frecuencias experimentales corresponden a las transiciones singlete singlete. Si suponemos que el desdoblamiento singlete-triplete de la primera configuración excitada es razonablemente constante para los hidrocarburos aromáticos, entonces $a = 8200\text{ cm}^{-1} = 1.0$ eV, puede interpretarse como la mitad del desdoblamiento singlete-triplete. Los valores experimentales para la mitad del desdoblamiento singlete-triplete en hidrocarburos aromáticos, están habitualmente entre 0.7 y 0.8 eV, lo que concuerda razonablemente con $a = 1.0$ eV.

Energía de deslocalización y aromaticidad. Hay varias propiedades de hidrocarburos conjugados que pueden definirse usando la teoría HMO. Comenzamos con la ***energía de deslocalización***. El término EV correspondiente es *energía de resonancia*. La energía del HMO π ocupado del etileno, el OM $1b_{3u}$ de la Sección 15.10, es

$$\int \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)^* \hat{H}^{\text{ef}} \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1 + f_2)\, dv = \alpha + \beta$$

Hay dos electrones π en este OM, y la energía π-elecrónica total de Hückel para el etileno es $2\alpha+2\beta$. Para el butadieno, la energía π-elecrónica total de Hückel es

$$2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) = 4\alpha + 4.472\beta \tag{16.56}$$

Si el butadieno tuviera dos enlaces dobles aislados, su energía π-elecrónica sería dos veces la del etileno, es decir, $4\alpha + 4\beta$. El efecto de la deslocalización es cambiar la energía π-elecrónica del butadieno por

$$4\alpha + 4.472\beta - (4\alpha + 4\beta) - 0.472\beta$$

Ya que β es negativa, el butadieno está estabilizado por la deslocalización π-electrónica, y su energía de deslocalización HMO es $0.472|\beta|$.

Para el benceno, la energía π-elecrónica es

$$2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta \tag{16.57}$$

comparada con $6\alpha + 6\beta$ para la energía π-elecrónica de tres enlaces dobles aislados. La energía de deslocalización del benceno es $2|\beta|$. Una energía de deslocalización "experimental" para el benceno se puede calcular como sigue. La entalpía en fase gaseosa de la hidrogenación del ciclohexeno a ciclohexano es -28.6 kcal/mol. Si el benceno tuviera tres dobles enlaces aislados, su entalpía de hidrogenación en fase gaseosa a ciclohexano sería tres veces 28.6 kcal/mol, lo cual es 85.8 kcal/mol. El valor observado es de sólo -49.8 kcal/mol, lo que indica que el benceno es más estable en 36 kcal/mol de lo que lo sería si sus dobles enlaces fueran aislados. (Se alcanza una energía de deslocalización similar sumando las energías de enlace de seis enlaces C$-$H, tres enlaces C$-$C y tres enlaces C$=$C, y comparando esto con el negativo de la entalpía de formación del benceno en fase gaseosa, a partir de sus átomos; *véase* Problema 16.14.) Haciendo $2|\beta| - 36$ kcal/mol, obtenemos $|\beta| = 18$ kcal/mol$=$ 0.8 eV/molécula.

El valor de esta $|\beta|$ es mucho menor que el de 2.72 eV/molécula=63 kcal/mol, encontrado mediante observaciones espectroscópicas [Ecuación (16.55)]. Parte de la discrepancia es explicable como sigue. En la hidrogenación del ciclohexeno, la longitud del doble enlace carbono-carbono llega a ser la longitud de un simple enlace; la cifra de -85.8 kcal/mol es aplicable a la hidrogenación de una hipotética molécula con tres enlaces dobles aislados y tres enlaces simples, con longitudes de enlace alternantes. Debemos, por tanto, considerar también la energía de tensión necesaria para comprimir tres enlaces simples y estrechar tres dobles enlaces a la longitud de enlace del benceno. Aún con esta corrección (Problema 16.13), el valor termoquímico de β difiere grandemente del valor espectroscópico. La diferencia hay que atribuirla a la tosquedad del método HMO. Se obtiene que son necesarios diferentes valores de β para cada propiedad física distinta que se considere. Además, los valores óptimos de β difieren según sean para hidrocarburos conjugados, de cadena o de anillo.

El método tradicional que acabamos de discutir para calcular las energías de deslocalización de Hückel de hidrocarburos conjugados comparando la energía π-elecrónica HMO de la molécula, E_n con $n_d(2\alpha + 2\beta)$, donde n_d es el número de dobles enlaces carbono-carbono, tiene defectos serios. Este método predice una energía de deslocalización substancial para los polienos lineales (16.9), mientras que el experimento muestra que la estabilización por deslocalización en estas moléculas es

pequeña. Por ejemplo, la comparación de dos veces la entalpía de hidrogenación del 1-buteno con la entalpía de hidrogenación del 1,3-butadieno, da como energía de deslocalización del 1,3-butadieno 4 kcal/mol. Además, este método predice una estabilización por deslocalización sustancial para ciertos polienos cíclicos, que el experimento revela que son inestables, sin carácter aromático. (Un polieno conjugado cíclico se dice que es ***aromático*** cuando muestra substancialmente más estabilidad que una hipotética estructura en la que los dobles enlaces no interactúan con ningún otro, y cuando sufren substitución, más que adición, cuando se tratan con reactivos electrofílicos como el Br_2.)

Para producir predicciones de aromaticidad más fiables, Hess y Schaad (siguiendo una sugerencia de Dewar) calcularon las energías de deslocalización (resonancia) de hidrocarburos cíclicos comparando las E_π de la teoría de Hückel de los compuestos con un valor calculado para un hipotético polieno conjugado acíclico, con el mismo número y tipo de enlaces que en la estructura localizada de los hidrocarburos cíclicos. [B.A. Hess y L.J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 305, 2413 (1971); **94**, 3068 (1972); **95**,3907 (1973); B.A. Hess, L.J. Schaad y C.W. Holyoke, *Tetrahedron*, **28**, 3657, 5299 (1972); Schaad y Hess, *J. Chem. Educ.*, **51**, 640 (1974); Hess y Schaad, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1471 (1980).]

Esos investigadores encontraron que las energías π-elecrónicas de Hückel de polienos conjugados no cíclicos podrían calcularse de forma precisa mediante $E_\pi \approx \sum_b n_b E_{\pi,b}$, donde n_b es el número de enlaces de un tipo dado, $E_{\pi,b}$ es un parámetro empírico, y la suma se extiende a todos los tipos de enlaces carbono-carbono. Un hidrocarburo conjugado tiene tres tipos de enlaces simples carbono-carbono y cinco tipos de dobles enlaces, que difieren en el número de átomos de H enlazados a los carbonos. Una vez obtenidos los valores de los parámetros $E_{\pi,b}$, ajustando las energías de Hückel de los polienos conjugados no cíclicos, Hess y Schaad calcularon la energía de resonancia de un polieno cíclico como la diferencia $\sum_b n_b E_{\pi,b} - E_\pi$ entre la suma $\sum_b n_b E_{\pi,b}$ para una estructura localizada de un polieno cíclico y la energía π-elecrónica de Hückel del polieno cíclico, E_π. Para detalles, *véase* el Problema 16.17.

La división de la energía de resonancia de Hess-Schaad por el número de electrones π da la energía de resonancia por electrón π (REPE) del compuesto. Un compuesto con un valor de REPE substancialmente positivo (mayor que, digamos, 0.01 $|\beta|$), se predice que es *aromático.* Un compuesto con un REPE casi cero es *no aromático.* Un compuesto con un REPE substancialmente negativo se predice que es *antiaromático*, siendo menos estable que si sus dobles enlaces estuvieran aislados entre sí. Ejemplos de hidrocarburos antiaromáticos son el ciclobutadieno y el fulvaleno.

Para los anulenos, C_nH_n, las REPE de Hess-Schaad en función de los valores de n, son

n	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
REPE/$\|\beta\|$	-0.268	0.065	-0.061	0.026	-0.024	0.016	-0.011	0.012	-0.005	0.010

Conforme crece n, el REPE se hace más despreciable, y los compuestos aromáticos $4m + 2$ y los compuestos antiaromáticos $4m$ se convierten en no aromáticos.

La comparación con el experimento muestra que el método de Hess-Schaad tiene mucho éxito para predecir la aromaticidad.

Para más discusiones sobre el controvertido concepto de aromaticidad, *véase* V.I. Minkin y col., *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, 1994.

Cargas de los electrones π y órdenes de enlace. Otra cantidad definida es la *carga π-elecrónica.* La densidad de probabilidad para un electrón en un HMO (16.15) es

$$|\phi_i|^2 = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} f_r^* f_s \tag{16.58}$$

La condición de normalización HMO (16.23) es $\sum_{r=1}^{n_C} |c_{ri}|^2 = 1$, y es natural decir que un electrón en el OM ϕ_i tiene la probabilidad $|c_{ri}|^2$ de estar en la vecindad del r-ésimo átomo de carbono. Si

n_i (=0,1 ó 2) es el número de electrones en el OM ϕ_i, entonces la carga π-elecrónica total q_r en la región del átomo de carbono r se define como

$$q_r \equiv \sum_i n_i |c_{ri}|^2 \tag{16.59}$$

donde la suma se extiende a los OM π. A q_r se le denomina a menudo "densidad π-elecrónica"; esta denominación es errónea, ya que q_r no es ni una densidad de carga (que tiene dimensiones de carga/volumen) ni una densidad de probabilidad (que tiene dimensiones de 1/volumen). Más bien, q_r es un puro número que da el número aproximado de electrones π en la vecindad del átomo de carbono r.

Para el 1.3 butadieno, $q_1 = 2|c_{11}|^2 + 2|c_{12}|^2 = 2(0.372)^2 + 2(0.602)^2 = 1.000$, y $q_2 = 2|c_{21}|^2 + 2|c_{22}|^2 = 1.000$.

Para el estado fundamental de un hidrocarburo alternante neutro, todas las cargas π-elecrónicas q_r son 1. (Para la demostración, *véase Lowe*, Apéndice 5.)

En la discusión del análisis de población de la Sección 15.7, vimos que para un OM real, ϕ_i se desarrollaba como una combinación lineal $\sum_r c_{ri} f_r$ de OA f_r; la cantidad $2c_{ri}c_{si}S_{rs}$ en la Ecuación (15.25) (donde S_{rs} es la integral de solapamiento) es una medida razonable de la contribución de un electrón del OM ϕ_i al solapamiento enlazante entre los OA f_r y f_s. En el método HMO, se desprecian las integrales de solapamiento, de forma que no podemos usar esta expresión del análisis de población. Las distancias de enlace carbono-carbono en un compuesto conjugado son todas razonablemente similares, de forma que esperamos que la integral de solapamiento S_{rs} para $C2p\pi - C2p\pi$ tenga valores similares para todos los pares de carbonos enlazados. Para carbonos no enlazados, S_{rs} será muy pequeña. Ya que S_{rs} es, aproximadamente, constante para los átomos enlazados, podemos ignorar el factor S_{rs} (y el factor constante 2) y tomar $c_{ri}c_{si}$ como la contribución de un electrón en el HMO real ϕ_i al enlace π-elecrónico entre los átomos enlazados r y s. Si el OM ϕ_i es complejo (más que real), se encuentra integrando $|\phi_i|^2$ para producir la ecuación correspondiente a (15.24), en la que interviene la cantidad $\frac{1}{2}(c_{ri}^* c_{si} + c_{si}^* c_{ri})$ en lugar de $c_{ri}c_{si}$. Coulson definió, por tanto, el ***orden de enlace*** π***-elecrónico*** (o ***móvil***) p_{rs} para el enlace entre los átomos enlazados r y s, como

$$p_{rs} \equiv \sum_i n_i \tfrac{1}{2}(c_{ri}^* c_{si} + c_{si}^* c_{ri}) \tag{16.60}$$

donde la suma se extiende a los OM π. Cuando los coeficientes son todos reales, (16.60) se reduce a $p_{rs} = \sum_i n_i c_{ri} c_{si}$. Que esta definición es razonable, viene indicado por el hecho de que da $p = 1$ para los enlaces π del etileno.

La adición de enlaces simple de electrones σ da el *orden de enlace total* p_{rs}^{tot} como

$$p_{rs}^{\text{tot}} = 1 + p_{rs} \tag{16.61}$$

Para el butadieno, tenemos $p_{12} = 2(0.372)(0.602) + 2(0.602)(0.372) = 0.894$, y $p_{23} = 2(0.602)(0.602) + 2(0.372)(-0.372) = 0.447$. Los órdenes de enlace total son

$$\mathrm{CH_2} \overset{1.894}{\text{—}} \mathrm{CH} \overset{1.447}{\text{—}} \mathrm{CH} \overset{1.894}{\text{—}} \mathrm{CH_2} \tag{16.62}$$

El enlace central tiene algún carácter de doble enlace, y el enlace final tiene algún carácter de enlace simple. (En la teoría EV, esto se explica por las contribuciones de las estructuras resonantes como ($\overset{-}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2{-}CH{=}CH{-}}\overset{+}{\mathrm{C}}\mathrm{H_2}$.) La suma de los órdenes de enlace es 5.235, por encima de 5. [Esto es debido a que la energía π-elecrónica del butadieno supera a la de dos dobles enlaces asilados; *véase* la Ecuación (16.64).] Para el benceno, se obtiene que cada orden de enlace carbono-carbono es $5/3 = 1.667$.

FIGURA 16.8 *Trans*-poliacetileno.

Naturalmente, esperamos una relación entre los órdenes de enlace y la longitud de enlace R_{rs} para los enlaces carbono-carbono. La suposición más simple es la relación lineal: $R_{rs} = a + bp_{rs}^{tot}$, donde a y b son constantes. Los coeficientes de los OM π-electrónicos para el etileno y para el benceno están determinados completamente por simetría, y son independientes de las aproximaciones de Hückel. Por tanto usamos los órdenes y las longitudes de enlace del etileno (2;1.335 Å) y del benceno (5/3; 1.397 Å) para obtener a y b; tenemos

$$R_{rs} = (1.707 - 0.186p_{rs}^{\text{tot}})\text{Å} = (1.521 - 0.186p_{rs})\text{Å} \tag{16.63}$$

La ecuación (16.63) funciona razonablemente bien. Así, las longitudes de enlace 1–2, 2–3, 1–9 y 9–10 (en Å) predichas para el naftaleno, comparadas con los valores experimentales en fase gaseosa (entre paréntesis), son 1.386 (1.381), 1.409 (1.417), 1.418 (1.422), y 1.425 (1.412), respectivamente. Nótese que los anillos no son hexágonos regulares. En comparación, para el naftaleno las longitudes de enlace HF/6-31G** 1–2, 2–3, 1–9 y 9–10, son 1.358, 1.416, 1.420 y 1.409 Å, respectivamente [A. Hinchcliffe y H.J. Soscun Machado, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 64 (1993)].

Una cuestión muy investigada es cuándo son iguales o cuándo alternan en longitud las longitudes de enlace carbono-carbono en polienos lineales y cíclicos conjugados muy grandes ($C_{2n}H_{2n+2}$ y $C_{4m+2}H_{4m+2}$, para m y n grandes). Los órdenes de enlace HMO en un polieno lineal conjugado llegan a ser iguales (excepto cerca de los finales de cadena) en el límite de n grande. Los órdenes de enlace HMO en el polieno cíclico $C_{4m+2}H_{4m+2}$, son todos iguales. Por tanto, se creyó que las longitudes de enlace de $C_{2n}H_{2n+2}$ y $C_{4m+2}H_{4m+2}$ eran todas iguales, excepto para los que estaban cerca de los finales de cadena en $C_{2n}H_{2n+2}$. Sin embargo, los cálculos HMO que tienen en cuenta la energía de tensión implicada en el cambio de longitud de los enlaces σ indican firmemente que para grandes n y m, tanto los polienos conjugados lineales como los cíclicos tendrán enlaces que alternan en longitud (*Salem*, Sección 8-4); debido a la crudeza del método HMO, estas conclusiones no son definitivas.

El polímero *trans*-poliacetileno, *trans* $(CH)_x$, contiene una cadena muy larga de enlaces alternados carbono-carbono simples y dobles; el término *trans* se refiere a las configuraciones de los dos hidrógenos enlazados a cada par de carbonos doblemente enlazados (Figura 16.8). El análisis del espectro RMN ^{13}C de una película de *trans*-$(CH)_x$ dió 1.36 Å para la longitud del doble enlace carbono-carbono y 1.44 Å para la longitud del enlace sencillo, probando, por tanto, la existencia de una alternancia de las longitudes de enlace en los polienos de cadena larga [C.S. Yannoni y T.C. Clarke, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1191 (1983)]. Una optimización de geometría del funcional de la densidad B3LYP/6-31G* del polieno lineal *trans*-$C_{30}H_{32}$ dio 1.368 y 1.426 Å para las longitudes del doble y simple enlace, en el centro de la molécula [C. Choi y col., *J. Chem. Phys.*, **107**, 6712 (1997)].

Los cálculos semiempíricos de los polienos cíclicos $C_{4m}H_{4m+2}$, que incluyen la correlación electró-nica de una variedad de métodos, predicen la alternancia de longitudes de enlace para m grande [X. Li y J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.*, **60**, 513 (1996) y publicaciones anteriores]. El hecho de que podamos escribir dos estructuras resonantes EV para el $C_{4m+2}H_{4m+2}$, tales que un enlace

dado es simple en una estructura y doble en otra, no es garantía de longitudes de enlace iguales.

La energía π-elecrónica Hückel, E_π, está relacionada con los órdenes de enlace π, p_{rs} y las cargas π-elecrónicas q_r; de hecho (Problema 16.20),

$$E_\pi = \alpha \sum_r q_r + 2\beta \sum_s \sum_r p_{rs} \tag{16.64}$$

donde la primera suma se extiende a los átomos de carbono, y la segunda suma lo hace sobre los enlaces carbono-carbono.

Para especies conjugadas con OM degenerados parcialmente llenos, hay una ambigüedad en los valores de q_r y p_{rs} si se usan las formas reales de los OM. Por ejemplo, para el C_6H_6, si ponemos los electrones desapareados en $\phi_{4,\text{real}}$ de (16.48), entonces este electrón contribuye con $\frac{1}{3}$ a q_1, $\frac{1}{12}$ a q_2, $\frac{1}{12}$ a q_3, $\frac{1}{3}$ a q_4, $\frac{1}{12}$ a q_5 y $\frac{1}{12}$ a q_6; pero si ponemos el electrón impar en $\phi_{5,\text{real}}$, entonces este electrón contribuye con 0 a q_1, y con q_4 y $\frac{1}{4}$ a q_2, q_3, q_5 y q_6. Esta ambigüedad se puede evitar usando OM complejos que tengan la simetría de la molécula. Poniendo el electrón impar bien en ϕ_5 o en ϕ_6 de (16.47), obtenemos una contribución de $\frac{1}{6}$ a cada q. De forma alternativa, podemos promediar las contribuciones de $\phi_{4,\text{real}}$ y $\phi_{5,\text{real}}$ para dar una contribución de $\frac{1}{6}$ a cada carbono.

Las cantidades HMO q_r y p_{rs} de (16.59) y (16.60) están muy relacionadas con los elementos de la matriz densidad P_{rs} [Ecuaciones (13.165)] de la teoría SCF. Vemos que los elementos de la matriz densidad con $r = s$ (elementos diagonales) son iguales a q_r: $P_{rr} = q_r$. Pese a que la teoría HMO define los órdenes de enlace solamente para pares de átomos enlazados, si formalmente definimos p_{rs} mediante (16.60) también para pares de átomos no enlazados, entonces las definiciones dan lugar a $p_{rs} = \frac{1}{2}(P_{rs} + P_{sr})$; para HMO reales, $p_{rs} = P_{rs}$.

Moléculas conjugadas heteroatómicas. Hasta aquí, hemos aplicado el método HMO solamente a hidrocarburos. Para moléculas conjugadas planas que incluyen enlaces π a átomos que no son de carbono, las integrales α y β para los heteroátomos deben modificarse con respecto a los valores para el carbono. Para heteroátomos X e Y escribimos

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \beta_{CC} \tag{16.65}$$

$$\beta_{XY} = k_{XY} \beta_{CC} \tag{16.66}$$

donde h_X y k_{XY} son ciertas constantes. Los mejores valores para esas constantes varían dependiendo de qué propiedad molecular consideremos, y los valores usados se basan en una mezcla de teoría y conjetura. Una serie de valores (*Streitwieser*, Capítulo 5) es

Átomo	$-\text{N}=$	$-\overset{\vert}{\text{N}}-$	$=\underset{\vert}{\overset{+}{\text{N}}}-$	$-\text{O}-$	$=\text{O}$	$-\text{F}$	$-\text{Cl}$	Br
h_x	0.5	1.5	2	2	1	3	2	1.5

(16.67)

Enlace	$\text{C}-\overset{\vert}{\text{N}}$	CN aromático	$\text{C}=\underset{\vert}{\overset{+}{\text{N}}}-$	$\text{N}-\text{O}-$	$\text{C}-\text{O}-$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$
k_{XY}	0.8	1	1	0.7	0.8	1.0	0.7	0.4	0.3

Estos valores no se tomarán demasiado en serio; por ejemplo, diferentes investigadores recomiendan valores para $h_{=O}$ en el intervalo de 0.15 a 2.

Consideremos la piridina y el pirrol como ejemplos (Figura 16.9). La piridina tiene seis electrones π, uno de los cuales es la contribución del nitrógeno; el pirrol tiene seis electrones π, dos de los cuales son la contribución del nitrógeno. Si usamos los valores (16.67), el determinante secular HMO para la piridina es el mismo que (16.38) para el benceno, excepto que el elemento x de la primera fila y primera columna se reemplaza por $x + 0.5$. Para el pirrol, la ecuación secular HMO se considera en el Problema 16.27.

También podríamos usar los valores de β para los enlaces simple y doble carbono-carbono en el pirrol; Streitwieser recomienda

$$\beta_{C-C} = 0.9\beta_{CC}, \qquad \beta_{C=C} = 1.1\beta_{CC} \tag{16.68}$$

donde β_{CC} es la correspondiente a un enlace carbono-carbono aromático (por ejemplo, benceno).

El método HMO se puede aplicar a los iones (16.12); sin embargo, el método OM EL es más simple de usar, y omitimos el cálculo HMO; *véase* el Problema 16.28. La molécula (16.12) no es plana. Sin embargo, los protones metílicos, fuera del plano, son como una ligera perturbación de una molécula plana, y se mantiene la clasificación $\sigma - \pi$ como una muy buena aproximación.

Para moléculas con heteroátomos, la Ecuación (16.64) se convierte en

$$E_\pi = \sum_{\text{átomos}} q_r \alpha_r + 2 \sum_{\text{enlaces}} p_{rs}\beta_{rs} \tag{16.69}$$

Inclusión del solapamiento. Aparte de usar el Hamiltoniano de un electrón (16.13), quizás la aproximación más seria del método HMO simple es la de tomar todas las integrales de solapamiento iguales a cero. Wheland propuso usar un valor común no nulo para la integral de solapamiento S de los carbonos enlazados entre sí; esto reemplaza en la ecuación secular HMO (16.17) cada elemento β por $\beta - Se_i$. A la distancia de enlace carbono-carbono del benceno, S es igual a 0.25 para los STO $2p\pi$ con exponente orbital 1.625 (el valor dado por las reglas de Slater; Problema 15.79). La inclusión de solapamiento en el método HMO es fácil (*véase* Problema 16.29), pero raramente se hace. Se obtiene que la inclusión del solapamiento da solamente ligeros cambios en las frecuencias de transición predichas para hidrocarburos alternantes (Problema 16.29d), y no da cambios en las cargas π-elecrónicas y órdenes de enlace cuando esos se calculan con definiciones adecuadamente modificadas. [B.H. Chirgwin y C.A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, **A201**, 196 (1950)].

Formulación matricial. Las ecuaciones HMO (16.16) tienen la misma forma que las ecuaciones de Roothaan (13.157), donde H_{rs}^{ef} corresponde a F_{rs}, y e_i corresponde a ε_i. Hemos mostrado que la forma matricial de las ecuaciones de Roothaan es $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\,\boldsymbol{\varepsilon}$ [Ecuación (13.179)]. Por tanto, las ecuaciones HMO son equivalentes a la ecuación matricial $\mathbf{H}^{\text{ef}}\mathbf{C} = \mathbf{SCe} = \mathbf{Ce}$, donde $\mathbf{H}^{\text{ef}}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{S}$ y $\mathbf{e}$ son matrices cuadradas de orden n_C con elementos $\mathrm{H}_{rs}^{\text{ef}}$, c_{si}, $S_{rs} = \delta_{rs}$, y $e_{mi} = \delta_{mi}e_i$. Ya que $\mathbf{H}^{\text{ef}}$ es real y simétrica, tenemos $\mathbf{C}^T\,\mathbf{H}^{\text{ef}}\,\mathbf{C} = \mathbf{e}$. Los programas de computador para hacer cálculos HMO obtienen la matriz ortogonal $\mathbf{C}$ que diagonaliza $\mathbf{H}^{\text{ef}}$.

Resumen. Debido a la simplicidad del método, llevar a cabo cálculos HMO se han convertido en el pasatiempo favorito de los químicos orgánicos, y se han tabulado para cientos de

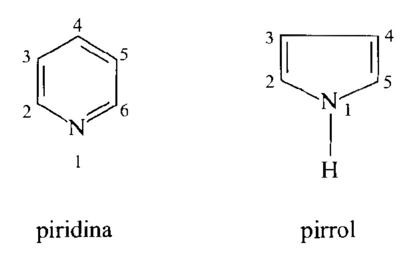


FIGURA 16.9 Piridina y pirrol

compuestos los resultados de los cálculos HMO obtenidos. (*Véase* C.A. Coulson y A. Streitwieser, Jr.,*Dictionary of π-elecron Calculations*, W.H. Freeman, 1965; A. Streiwieser, Jr., y J.I. Brauman, *Supplemental Tables of Molecular Orbital Calculations*, Pergamon, 1965.) El método HMO se usó ampliamente para racionalizar y predecir las propiedades y reactividades de compuestos conjugados. En vista de la tosquedad de las aproximaciones HMO, el hecho de que el método trabaje tan bien es sorprendente, y no ha sido totalmente explicado todavía.

El desarrollo de teorías semiempíricas más sofisticadas que la teoría HMO ha provocado que algunos investigadores arguyeran que "la teoría de Hückel ha sobrevivido largamente a su utilidad"(*Murrel y Harget*, página v). Sin embargo, esas teorías más sofisticadas tienen sus fallos (como veremos), y el éxito del uso por Hess-Schaad de la teoría de Hückel para predecir la aromaticidad, indica que la teoría HMO puede, todavía, ser útil, "especialmente a nivel cualitativo, como guía ... en la planificación e interpretación de experimentos" (N. Trinajstic en *Segal*, Parte A, Capítulo 1).

16.4 EL MÉTODO DE PARISER-PARR-POPLE

Pese a que se puede usar la teoría de Hückel para predecir las bandas de mayor longitud de onda de los hidrocarburos aromáticos, sería desesperante usar la teoría HMO para predecir el espectro electrónico completo de un hidrocarburo aromático. Por ejemplo, la teoría de Hückel, que desprecia las repulsiones interelectrónicas, no da separación entre los términos electrónicos singlete y triplete, derivados de la misma configuración. Experimentalmente, se observan separaciones de 1 ó 2 eV entre estos términos. Una teoría π-elecrónica que tiene en cuenta la repulsión electrónica y, por tanto, mejora el método de Hückel, es el ***método de Pariser-Parr-Pople*** (PPP), desarrollado en 1953. Aquí, se usa el Hamiltoniano electrónico (16.1), incluyendo las repulsiones electrónicas, y la función de onda π-elecrónica se escribe como producto antisimetrizado de espín orbitales π-elecrónicos. Se usa una base mínima de un STO $2p\pi$ para cada átomo conjugado, y el OM espacial π, ψ_i, se toma como una combinación lineal de esos OA: $\psi = \sum_{r=1}^{b} c_{ri} f_r$. Se usan las ecuaciones de Roothann para obtener los OM SCF π con la aproximación π-elecrónica.

El Hamiltoniano π-elecrónico $\hat{H}_\pi$ de (16.1) tiene la misma forma que el operador $\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha} + \sum_i \sum_{j>i} 1/r_{ij}$ para una molécula, excepto que $\hat{H}_\pi^{\text{core}}(i)$ reemplaza a $\hat{H}^{\text{core}}(i) \equiv \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_\alpha Z_\alpha / r_{i\alpha}$ [Ecuación 13.150)] y las sumas se extienden solamente a los $n_\pi \pi$ electrones en lugar de a todos los electrones. Por tanto, de forma similar a (13.148), los OM SCF satisfacen $\hat{F}_\pi \Phi_i = \varepsilon_i \phi_i$, donde $\hat{F}_\pi$ viene dada por (13.149) con $\hat{H}^{\text{core}}(1)$ reemplazado por $\hat{H}_\pi^{\text{core}}$, y $n/2$ reemplazado por $n_\pi/2$. La energía SCF π-elecrónica viene dada por (13.145), con $\hat{H}_{ii}^{\text{core}}$ remplazado por $\hat{H}_{\pi,ii}^{\text{core}}$ y $n/2$ reemplazado por $n_\pi/2$.

Las ecuaciones de Roothann (13.157) y (13.164) se convierten en

$$\sum_s c_{si}(F_{\pi,rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \qquad r = 1, \ldots, b \tag{16.70}$$

$$F_{\pi,rs} = H_{\pi,rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^{b} \sum_{u=1}^{b} P_{tu}[(rs|tu) - \tfrac{1}{2}(ru|ts)] \tag{16.71}$$

Además de suponer la separabilidad $\sigma - \pi$, el método PPP hace otras aproximaciones. Como en la teoría de Hückel, se desprecia el solapamiento:

$$S_{rs} \equiv \langle f_r(1) | f_s(1) \rangle = \delta_{rs} \tag{16.72}$$

donde δ_{rs} es el delta de Kronecker. De forma coherente con el desprecio de las integrales de solapamiento, cuando se evalúan las integrales de repulsión electrónica, el método PPP hace la

aproximación de ***solapamiento diferencial cero*** (ZDO):

$$f_r^*(1)f_s(1)\,dv_1 = 0, \quad \text{para } r \neq s \tag{16.73}$$

A partir de (16.73) y $(rs|tu) \equiv \langle f_r(1)f_t(2)|1/r_{12}\,f_s(1)f_u(2)\rangle$ [Ecuación (13.162)], se deduce que las integrales de repulsión electrónica vienen dadas por

$$(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rr|tt) = \delta_{rs}\delta_{tu}\gamma_{rt} \tag{16.74}$$

donde $\gamma_{rt} \equiv (rr|tt)$. Así, el método ignora muchas (pero no todas) las integrales de repulsión electrónicas, simplificando por tanto grandemente los cálculos. En particular, se ignoran todas las integrales de repulsión electrónica de cuatro centros. Se usa la aproximación ZDO en las integrales $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$.

La aproximación ZDO es a primera vista más bien drástica. Sin embargo, se puede formular una justificación teórica parcial para ella reinterpretando los OA usados para expresar los OM como OA ortogonalizados (en lugar de OA ordinarios). Cada orbital en una serie de OA ortogonalizados es una combinación lineal de OA ordinarios, y los coeficientes se eligen de forma que los miembros de la serie sean mutuamente ortogonales. Hay muchas formas de elegir las combinaciones lineales para producir una serie ortogonal. Una aproximación es hacer que los OA ortogonalizados (OAO) se parezcan a los OA ordinarios tanto como sea posible, minimizando la suma de cuadrados de las desviaciones de los OAO de los OA ordinarios; se minimiza la suma $\sum_i \int |\chi_{i,\text{OAO}} - \chi_i|^2 dv$, donde la suma se extiende a la serie de OA y donde χ_i y $\chi_{i,\text{OAO}}$ son los OA ordinarios y los ortogonalizados. Esto produce los denominados OA *ortogonalizados simétricamente* (o de Löwdin) (*véase* el Problema 8.50; *Pilar*, Sección 14-8). Se obtiene que en cada OA ortogonalizado simétricamente, los coeficientes de un OA ordinario son substancialmente mayores que los coeficientes del otro OA ordinario, de forma que los OA ortogonalizados simétricamente no son drásticamente diferentes de los OA ordinarios. Se obtiene que con los OA ortogonalizados simétricamente, las integrales no despreciadas en la aproximación ZDO sufren sólo pequeños cambios en su valor al comparar sus valores con los de los OA ordinarios; estos cambios de valor se pueden permitir parcialmente por el hecho de que muchas integrales se toman como parámetros empíricos. Además, con los OA ortogonalizados simétricamente, se obtiene que las integrales de repulsión electrónica despreciadas en la aproximación ZDO son generalmente muy pequeñas (y todas las integrales de solapamiento son, desde luego, cero). Para más detalles, *véanse* las referencias citadas en la página 27 de *Murrell y Harget.*

Con la aproximación (16.74) para $(rs|tu)$, los elementos de matriz $F_{\pi,rs}$ en (16.71) se convierten en (Problema 16.30)

$$\begin{aligned} F_{\pi,rr} &= H_{\pi,rr}^{\text{core}} + \sum_t P_{tt}\gamma_{rt} - \tfrac{1}{2}P_{rr}\gamma_{rr} \\ F_{\pi,rs} &= H_{\pi,rs}^{\text{core}} - \tfrac{1}{2}P_{sr}\gamma_{rs}, \quad r \neq s \end{aligned} \tag{16.75}$$

El método PPP no intenta especificar explícitamente $\hat{H}_\pi^{\text{core}}$ o calcular teóricamente las integrales $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$. Más bien, las integrales $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$ y γ_{rs} se calculan a partir de fórmulas semiempíricas aproximadas, alguna de las cuales contiene parámetros empíricos. Por ejemplo, cuando los OA f_r y f_s son de átomos R y S que están ligados enter sí, $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$ se puede tomar como $k\langle f_r|f_s\rangle$, donde el valor del parámetro empírico k se elige de forma que las predicciones de la teoría proporcionen una concordancia grande con el experimento, y la integral de solapamiento $\langle f_r|f_s\rangle$ se calcula a partir de los STO f_r y f_s y no se toma como cero, como ocurre en (16.73). Cuando los dos átomos diferentes R y S no están enlazados entre sí, $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$ se toma como cero. (Existen varias versiones de la teoría PPP, cada una de las cuales usa una serie diferente de fórmulas semiempíricas para evaluar las integrales.) Las integrales de repulsión electrónica de dos centros γ_{rs} se evalúan a partir de fórmulas

semiempíricas que contienen las integrales monocéntricas γ_{rr} y γ_{ss} y la distancia entre los átomos R y S. La integral monocéntrica γ_{rr} se evalúa como la diferencia entre la energía de ionización del estado de valencia atómico y la afinidad electrónica del átomo R, donde estas dos cantidades se evalúan usando datos de niveles de energía atómicos determinados espectroscópicamente. La integral monocéntrica $H^{\text{core}}_{\pi,rr}$ se calcula a partir de una fórmula semiempírica que incluye las integrales de repulsión electrónica γ_{rs} para todos los átomos conjugados S $\neq$ R e implica la energía orbital para un OA $2p\pi$ del átomo R, siendo evaluada esta energía orbital empleando datos espectrales atómicos.

Para efectuar un cálculo PPP, se comienza con los coeficientes HMO como elección inicial para los c_{si}, se calculan los elementos de la matriz densidad inicial P_{rs}, se calculan los elementos de matriz $F_{\pi,rs}$, se resuelven las ecuaciones (16.70) para las energías orbitales π-elecrónicas ε_i, y se calcula una serie mejorada de coeficientes c_{si}, se calculan valores mejorados P_{rs}, y así sucesivamente hasta que se alcanza la convergencia. Para mejorar los resultados, se puede incluir CI de los electrones π.

El método PPP da buena cuenta del espectro electrónico de muchos hidrocarburos aromáticos, pero no todos. Para saber más sobre el método PPP, *véase Parr*, Capítulo III; *Murrell y Harget*, Capítulo 2; *Offenhartz*, Capítulo 11.

El método PPP se usa poco en la actualidad, y ha sido substituido por métodos semiempíricos más generales (Sección 16.5). Sin embargo, el método PPP es de importancia histórica, ya que muchas de las aproximaciones PPP usadas para evaluar integrales, se utilizan en las actuales teorías semiempíricas.

16.5 MÉTODOS OM SEMIEMPIRICOS GENERALES

Los métodos EL, OM, HMO y PPP, se aplican solamente a moléculas conjugadas planas, y tratan solamente los electrones π. Los métodos OM semiempíricos que veremos en esta sección se aplican a todas las moléculas, y tratan todos los electrones de valencia.

Las teorías OM semiempíricas pertenecen a dos categorías : aquéllas que usan un Hamiltoniano que es la suma de términos de un electrón, y aquéllas que usan un Hamiltoniano que incluye tanto términos de repulsión de dos electrones como términos de un electrón. El método de Hückel es una teoría monoelectrónica, mientras que el método de Pariser-Parr-Pople es una teoría de dos electrones.

Método de Hückel extendido. El método OM semiempírico de un electrón más importante para moléculas no planares es la ***teoría de Hückel extendida.*** Wolfsberg y Helmholz usaron una versión primitiva para tratar iones complejos inorgánicos. El método fue desarrollado posteriormente y ampliamente aplicado por Hoffmann [R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); **40**, 2745, 2474, 2480 (1964); *Tetrahedron*, **22**, 521, 539 (1966); M. Wolfsberg y L. Helmholtz, *J. Chem. Phys*, **20**, 837 (1952)].

El método de Hückel extendido (EH) comienza con la aproximación de tratar los electrones de valencia separadamente del resto (Sección 13-20). El Hamiltoniano de los electrones de valencia se toma como la suma de los Hamiltonianos monoelectrónicos:

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_i \hat{H}_{\text{ef}}(i) \tag{16.76}$$

donde $\hat{H}_{\text{ef}}(i)$ no se especifica explícitamente. Los OM se aproximan mediante combinaciones lineales de los OA de valencia, f_r, de los átomos:

$$\varphi_i = \sum_r c_{ri} f_r \tag{16.77}$$

En la teoría de Hückel simple para hidrocarburos planares, cada OM π contiene contribuciones de un OA $2p\pi$ sobre cada átomo de carbono. En el tratamiento de Hückel extendido de los hidrocarburos planares, cada OM de valencia contiene contribuciones de cuatro OA sobre cada átomo de carbono (un $2s$ y tres $2p$) y un OA $1s$ sobre cada átomo de hidrógeno. Los OA empleados son, usualmente, orbitales tipo Slater con exponentes orbitales fijos, determinados a partir de las reglas de Slater (Problema 15.79). Para el Hamiltoniano simplificado (16.76), el problema se separa en varios problemas de un electrón:

$$\hat{H}_{\text{ef}}(i)\phi_i = e_i\phi_i$$

$$E_{\text{val}} = \sum_i e_i \tag{16.78}$$

La aplicación del teorema de variaciones a la función de prueba lineal (16.77) da como ecuación secular y ecuaciones para los coeficientes de los OM

$$\det\,(H_{rs}^{\text{ef}} - e_i S_{rs}) = 0 \tag{16.79}$$

$$\sum_s [(H_{rs}^{\text{ef}} - e_i S_{rs})c_{si}] = 0, \quad r = 1, 2, \ldots \tag{16.80}$$

Todo esto es similar a la teoría de Hückel simple. Sin embargo, la teoría de Hückel extendida no desprecia el solapamiento. Más bien, *todas* las integrales de solapamiento se evalúan explícitamente usando las formas escogidas para los OA y las distancias internucleares a las que el cálculo se hace. Hay realmente disponibles fórmulas para las integrales de solapamiento de los STO. [Las notas al pie, de la 12 a la 18, de D. M. Bishop y col., *J. Chem. Phys.*, **45**, 1880 (1996), dan referencias a tabulaciones disponibles de las integrales de solapamiento.] Ya que se incluye el solapamiento, las e_i no diagonales están presentes en el determinante secular.

Ya que $\hat{H}_{\text{ef}}(i)$ no se especifica, existe el problema de qué integrales H_{rs}^{ef} usar. Para $r = s$, la integral de un electrón $H_{rr}^{\text{ef}} \equiv \langle f_r|\hat{H}_{\text{ef}}|f_r\rangle$ es como una energía media para un electrón en un OA f_r centrado en el átomo R de la molécula. Por tanto, el método EH toma H_{rr}^{ef} como si fuera igual a la energía orbital del OA f_r para un átomo R en su estado de valencia; el *estado de valencia* es el estado hipotético de un átomo en una molécula. La energía orbital del estado de valencia se puede encontrar a partir de los datos espectrales atómicos (*véase* la Sección 15.24 por ejemplo). Por el teorema de Koopman (Sección 15.6), la energía orbital del estado de valencia se toma como igual a menos el potencial de ionización del estado de valencia (VSIP) de f_r. Para el hidrógeno y para los átomos de carbono de una molécula con enlaces de carbono simples solamente (hibridación sp^3 del carbono), la parametrización VSIP da

$$\langle \text{C}2s|\hat{H}_{\text{ef}}|\text{C}2s\rangle = -20.8 \text{ eV}, \qquad \langle \text{C}2p|\hat{H}_{\text{ef}}|\text{C}2p\rangle = -11.3 \text{ eV}$$

$$\langle \text{H}1s|\hat{H}_{\text{ef}}|\text{H}1s\rangle = -13.6 \text{ eV}$$

Los VSIP del carbono para la hibridación sp^2 y sp del carbono difieren de los de (16.81), pero a menudo se ignora la diferencia y se usa un valor medio del VSIP para todos los carbonos. Los VSIP fueron tabulados por J. Hinze y H.H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); G. Pilcher y H. A. Skinner, *J. Inorg. Nuc. Chem.*,**24**, 937 (1962); L.C. Cusachs et al. *J. Chem. Phys.*, **44**, 835 (1966).

Para los elementos de matriz no diagonales $H_{rs}^{\text{ef}}, r \neq s$, Wolfsberg, Helmholz y Hoffmann dieron

$$H_{rs}^{\text{ef}} = \tfrac{1}{2}K(H_{rr}^{\text{ef}} + H_{ss}^{\text{ef}})S_{rs} \tag{16.82}$$

donde K es una constante numérica, y las cantidades restantes se evalúan como se ha hecho anteriormente. Ya que H_{rr}^{ef} y H_{ss}^{ef} son, usualmente, negativas, (16.82) da H_{rs}^{ef} como negativa. El

valor de K usado comúnmente es de 1.75 (aunque se han sugerido valores entre 1 y 3). En contraste con la teoría de Hückel simple, H_{rs}^{ef} no es cero para todas las parejas de orbitales (salvo que S_{rs} desaparezca por razones de simetría).

Una vez que se han evaluado las integrales H_{rs}^{ef} y S_{rs}, se resuelve la ecuación secular para las energías orbitales y se obtienen los coeficientes OM. (Los programas de computador usan la diagonalización de matrices para hacer esto.) Ya que las integrales H_{rs}^{ef} no dependen de los coeficientes OM, no se precisa hacer iteraciones. (El método EH se usa a menudo para proporcionar una elección inicial de los coeficientes OM de valencia en los cálculos SCF ab initio.)

La energía total de los electrones de valencia viene dada por (16.78) como la suma de las energías orbitales. Para predecir la geometría molecular usando el método EH, se hacen una serie de cálculos para un rango de distancias y ángulos de enlace y se examina la configuración nuclear que minimiza (16.78). Nótese que (16.78) omite las repulsiones electrón-electrón y las repulsiones núcleo-núcleo. Podría pensarse que una teoría así no sería útil para predecir las geometrías moleculares, pero esto no es así.

Se encontró que el método EH proporcionaba ángulos de enlace más bien precisos para las moléculas cuyos enlaces no eran demasiado polares, pero fallaba en las predicciones de los ángulos de enlace de moléculas con enlaces muy polares (por ejemplo, H_2O, que predice que es lineal); *véase* L.C. Allen y J.D. Russell, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1029 (1967). El método EH no es fiable para predecir longitudes de enlace, momentos dipolares y barreras de rotación interna. El método EH no es fiable para predecir conformaciones moleculares [B. Pullman, *Adv. Quantum Chem.*,**10**, 251 (1977).]

Debido a que el método EH da pobres predicciones de propiedades moleculares tales como longitudes de enlace, momentos dipolares, energías y barreras rotacionales, Jug concluyó que este método "está obsoleto" [K. Jug, *Theor. Chim. Acta*,**54**, 263 (1980)]. Sin embargo, este juicio es demasiado duro, ya que el método EH lo han usado Hoffmann y otros para proporcionar valores cualitativos del enlace químico [por ejemplo, P.J. Hay, J. C. Thibeault y R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*,**97**, 4884 (1975)]. Gimarc hizo notar que "el valor real del método de Hückel extendido no está en sus resultados cuantitativos, que no han sido impresionantes nunca, sino más bien en la naturaleza cualitativa de los resultados y en las interpretaciones que pueden proporcionar esos resultados" (B.M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1979, página 216).

Se puede obtener un programa FORTRAN para hacer cálculos EH mediante una conexión ftp anónima a ftp://ccl.osc.edu/pub/chemistry/software/SOURCES/FORTRAN/EHT. Se pueden hacer cálculos EH de punto simple en Internet en lacebark.ntu.edu.au/demo3/ (que es una parte de la Química Computacional Australiana vía Proyecto Internet). Se introducen los datos de la geometría molecular usando una matriz Z (Sección 15.16); después de teclear la última línea de la matriz Z, debe teclear Enter dos veces.

Los métodos CNDO, INDO y NDDO. Se desarrollaron varios métodos OM semiempíricos de dos electrones (generalizaciones del método PPP) que eran aplicables a moléculas planares y no planares. El ***método de desprecio completo del solapamiento diferencial*** (CNDO) fue propuesto por Pople, Santry y Segal en 1965. El ***método de desprecio intermedio del solapamiento diferencial*** (INDO) fue propuesto por Pople, Beveridge y Dobosh en 1967. Ambos métodos tratan explícitamente sólo con los electrones de valencia. El Hamiltoniano de los electrones de valencia tiene una forma similar a (16.1):

$$\hat{H}_{\text{val}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{val}}}[-\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i)] + \sum_{i=1}^{n_{\text{val}}}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \equiv \sum_{i=1}^{n_{\text{val}}}\hat{H}_{\text{val}}^{\text{core}}(i) + \sum_{i=1}^{n_{\text{val}}}\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (16.83)$$

$$\hat{H}_{\text{val}}^{\text{core}}(i) \equiv -\tfrac{1}{2}\nabla_i^2 + V(i)$$

En (16.83), n_{val} es el número de electrones de valencia de la molécula, $V(i)$ es la energía potencial del electrón de valencia i en el campo de los núcleos y los electrones de la capa interna (core), y $\hat{H}_{\text{val}}^{\text{core}}(i)$ es la parte monoelectrónica de $\hat{H}_{\text{val}}$. Los métodos CNDO e INDO son métodos OM SCF que resuelven iterativamente las ecuaciones de Roothaan usando aproximaciones para las integrales en los elementos de matriz de Fock.

El método CNDO usa una base mínima de OA de valencia de Slater f_r con exponentes orbitales fijos a los valores dados por las reglas de Slater (Problema 15.79), excepto que se usa 1.2 para el H1s. Los OM de valencia ϕ_i se escriben como $\phi_i = \sum_{r=1}^{b} c_{ri} f_r$. La energía electrónica molecular viene dada por (13.145), con H_{ii}^{core} substituido por $H_{\text{val},ii}^{\text{core}}$, $n/2$ reemplazado por $n_{\text{val}}/2$, y V_{NN} substituido por la ***energía de repulsión core-core***

$$V_{cc} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{C_\alpha C_\beta}{R_{\alpha\beta}}$$

donde la ***carga de core*** C_α del átomo α es igual al número atómico del átomo α menos el número de electrones de core (capa interna) de α. Las ecuaciones de Roothaan vienen dadas por (16.70), con $F_{\pi,rs}$ reemplazada por $F_{\text{val},rs}$. Los elementos matriz de Fock $F_{\text{val},rs}$ [Ecuación (13.164)] vienen dados por (16.71), con $H_{\pi,rs}^{\text{core}}$ reemplazado por $H_{\text{val},rs}^{\text{core}} \equiv \langle f_r | \hat{H}_{\text{val}}^{\text{core}} | f_s \rangle$:

$$F_{\text{val},rs} = \hat{H}_{\text{val},rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^{b} \sum_{u=1}^{b} P_{tu}[(rs|tu) - \tfrac{1}{2}(ru|ts)] \tag{16.84}$$

Desde aquí y en esta sección, el subíndice val *se omitirá en* $F_{\text{val},rs}$, $\hat{H}_{\text{val},rs}^{\text{core}}$ *y* $\hat{H}_{\text{val}}^{\text{core}}(i)$.

El método CNDO usa la aproximación ZDO (16.73) para todas las parejas de OA en las integrales de solapamiento y repulsión electrónica. Así, $S_{rs} = \delta_{rs}$ y $(rs|tu) = \delta_{rs}\delta_{tu}(rr|tt) \equiv \delta_{rs}\delta_{tu}\gamma_{rt}$ [Ecuación (16.74)], donde $(rs|tu)$ viene dada por (13.162). En el método PPP para hidrocarburos conjugados, hay solamente un OA de base por átomos, el OA $2p\pi$. En el método CNDO, hay varios OA de valencia de base sobre cada átomo (excepto los hidrógenos), y la aproximación ZDO desprecia las integrales de repulsión electrónica que contienen el producto $f_r(1)f_s(1)$, donde f_r y f_s son los diferentes OA centrados en el mismo átomo.

Cuando se resuelven exactamente las ecuaciones de Roothaan (13.157) [o (13.179)], los OM canónicos y los valores calculados de las propiedades moleculares no cambian si se cambia la orientación de los ejes de coordenadas; los valores calculados se dice que son *invariantes rotacionalmente.* Del mismo modo, los resultados no cambian si se reemplaza cada OA de base de un átomo particular por una combinación lineal de los OA de base sobre cada átomo, y los resultados son *invariantes hibridacionalmente.* Cuando se hacen aproximaciones para resolver las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, puede que no se mantenga la invarianza rotacional o de hibridación.

Para mantener la invarianza rotacional y de hibridación cuando se usa la aproximación ZDO, el método CNDO efectúa la aproximación adicional de que la integral de repulsión electrónica $\gamma_{rt} \equiv (rr|tt)$ depende solamente de en que átomos están centrados los OA f_r y f_t, y no depende de la naturaleza de los orbitales f_r y f_t. La notación $f_{r_{\text{A}}}, f_{r_{\text{B}}}$ indica que los OA de valencia f_r y f_t están centrados en los átomos A y B, respectivamente, donde A y B podrían ser átomos iguales o diferentes. El método CNDO toma $(r_{\text{A}}r_{\text{A}}|t_{\text{B}}t_{\text{B}}) \equiv \gamma_{r_{\text{A}}t_{\text{B}}} = \gamma_{\text{AB}}$ para todos los OA de valencia f_r sobre A y todos los electrones de valencia f_t sobre B. En el método CNDO, todas las integrales de repulsión de los electrones de valencia de un centro sobre el átomo A tienen el mismo valor γ_{AA}, todas las integrales de repulsión de los electrones de valencia de dos centros que implican a los átomos A y B tienen el mismo valor γ_{AB}, y se desprecian todas las integrales de repulsión de electrones de tres y cuatro centros (como consecuencia de la aproximación ZDO). Las integrales γ_{AA} y γ_{AB} se evalúan usando STO s de valencia sobre A y B, y de esta forma dependen solamente

de los exponentes orbitales, de los números cuánticos principales de los electrones de valencia, y de la distancia entre los átomos A y B.

CNDO toma la integral H_{rs}^{core} para $r \neq s$ proporcional a la integral de solapamiento $S_{rs} \equiv \langle f_r|f_s\rangle$ (recuérdese una suposición similar en la teoría PPP):

$$H_{r_A,s_B}^{\text{core}} = \beta_{AB}^0 S_{r_A,s_B} \qquad \text{para} \quad r \neq s$$

donde $S_{r_A s_B}$ se evalúa exactamente [y no se toma como δ_{rs}, aunque se piense que se toma como δ_{rs} en las ecuaciones de Roothaan (16.70)], y los parámetros β_{AB}^0 se toman como $\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)$, donde los parámetros β_A^0 y β_B^0 se eligen de forma que los coeficientes de los OM CNDO calculados de moléculas diatómicas se parezcan a los coeficientes de los OM ab initio de base mínima. Cuando A y B están sobre el mismo átomo, $S_{r_A s_A}$ es cero para $r \neq s$ por ortogonalidad de los OA sobre el mismo átomo, y CNDO toma $H_{r_A s_A}^{\text{core}}$ como cero para $r \neq s$.

Consideremos ahora las integrales $H_{r_A r_A}^{\text{core}}$. Tenemos $\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V(1)$, donde $V(1)$ es la energía potencial del electrón de valencia 1 en el campo de los electrones de core y los núcleos. Rompiendo $V(1)$ en contribuciones de los cores atómicos individuales, tenemos

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_A(1) + \sum_{B \neq A} V_B(1) \tag{16.85}$$

donde los OA de base f_{r_A} están centrados sobre A. Entonces,

$$H_{r_A r_A}^{\text{core}} = \langle f_{r_A}(1)| - \tfrac{1}{2}\nabla_1^2 + V_A(1)|f_{r_A}(1)\rangle + \sum_{B \neq A} \langle f_{r_A}(1)|V_B(1)|f_{r_A}(1)\rangle \tag{16.86}$$

Existen dos versiones CNDO, llamadas CNDO/1 y CNDO/2. La integral

$$U_{rr} \equiv \langle f_{r_A}(1)| - \tfrac{1}{2}\nabla_1^2 + V_A(1)|f_{r_A}(1)\rangle$$

estima como una energía promedio para un electrón en el OA f_{r_A} en la molécula. Por tanto, CNDO/1 toma U_{rr} como el negativo de la energía de ionización del estado de valencia del OA f_{r_A}, donde esta energía de ionización se obtiene a partir de los niveles de energía atómica deducidos de los datos espectrales atómicos. (Esto es una simplificación; para detalles y para la evaluación CNDO/2 de U_{rr}, *véase* Murrel y Harget, página 38-39.) Para mantener la invarianza rotacional e hibridacional, las integrales $\langle f_{r_A}|V_B|f_{r_A}\rangle = V_{AB}$ en (16.86) se toman iguales para todos los OA de valencia f_{r_A} sobre el átomo A, y se calculan con CNDO/1 usando un orbital de valencia s para el electrón 1, y se toma el core atómico B como una carga puntual: $V_{AB} = -\langle s_A(1)|C_B/r_{1B}|s_A(1)\rangle$, donde C_B es la carga del core del átomo B. Con esta elección para la integral de atracción electrón-core V_{AB} en CNDO/1, dos átomos neutros o moléculas separadas por varios angstroms experimentan una atracción mutua substancial. Para eliminar esta atracción espúrea, CNDO/2 usa la expresión $V_{AB} = -C_B\gamma_{AB}$, donde γ_{AB} es la integral de repulsión electrónica vista al principio de esta subsección [para una justificación parcial de esta fórmula, *véase* P.Coffey, *Int. J. Quantum Chem.*, **8**, 263 (1974)].

Con estas aproximaciones, se evalúan los elementos de la matriz de Fock, y las ecuaciones de Roothaan se resuelven iterativamente para obtener los orbitales CNDO y las energías orbitales.

El método INDO es una mejora del CNDO. En INDO, el solapamiento diferencial entre OA del mismo átomo no se desprecia en las integrales de repulsión electrónica de un centro $(rs|tu)$ donde f_r, f_s, f_t y f_u están centradas en el mismo átomo, pero sí se desprecia todavía en las integrales de repulsión electrónica de dos centros. De esta forma, se desprecian menos integrales bielectrónicas que en CNDO. Por lo demás, los dos métodos son esencialmente el mismo. El método INDO da una mejora sobre los resultados CNDO, especialmente donde es importante la distribución electrónica (por ejemplo, para calcular el espectro de resonancia de espín electrónico).

Como resultado, los métodos CNDO e INDO dan bastante buenas longitudes y ángulos de enlace, momentos dipolares algo erráticos, y pobres energías de disociación. (Para detalles sobre los métodos CNDO e INDO, *véase Pople y Beveridge*; *Leach*, Sección 2.11; G. *Klopman y R.C. Evans* en *Segal*, Parte A, página 29; *Murrell and Harget*, Capítulo 3.)

Las versiones de CNDO e INDO parametrizadas para predecir espectros electrónicos se denominan CNDO/S e INDO/S. Estos métodos incluyen alguna interacción de configuraciones; pese a que el estado fundamental de una molécula de capa cerrada está, generalmente, bien representado por una función de onda de determinante simple, normalmente se requiere CI para una representación precisa de los estados excitados. Para detalles sobre estos métodos, *véase* R.L. Ellis y H.H. Jaffé, en *Segal*, Parte B, página 49; J. Michl en *Segal*, Parte B, página 99.

Los métodos CNDO e INDO ahora se usan poco, ya que se han convertido en obsoletos por la mejora de los métodos semiempíricos discutidos en la siguiente subsección. La excepción es INDO/S, que todavía se usa ampliamente para calcular espectros electrónicos, ya que da buenos resultados para las energías de excitación vertical (Sección 15.17) de moléculas grandes, incluyendo los compuestos de metales de transición [Véase M.C. Zerner en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2, VCH, 1991, páginas 333-335, 348-353].

El método de ***desprecio del solapamiento diferencial diatómico*** (NDDO) (sugerido por Pople, Santry y Segal en 1965) es una mejora del INDO en la que el solapamiento diferencial se desprecia solamente entre OA centrados en diferentes átomos. El grado de desprecio del solapamiento diferencial en NDDO es más justificable que en CNDO o INDO. El método NDDO satisface las condiciones de invarianza rotacional y de hibridación sin necesidad de usar un valor común para las integrales de repulsión electrónica implicando diferentes OA de valencia sobre un átomo dado.

Unos cuantos intentos iniciales de parametrizar el método NDDO dio resultados que fueron más bien descorazonadores (*véase* G. Klopman y R.C. Evans, en *Segal*, Parte A, Capítulo 2), y el método se usó poco hasta 1977, cuando Dewar y Thiel lo modificaron para dar el método MNDO, discutido posteriormente en esta sección.

Métodos MINDO, MNDO, AM1, PM3, SAM1 y MINDO/d. El objetivo de Pople en los métodos CNDO e INDO fue reproducir lo mejor posible los resultados de los cálculos OM SCF ab initio de base mínima con teorías que requerían mucho menos tiempo de computador que los cálculos ab initio. Ya que CNDO e INDO usan aproximaciones, esperamos que sus resultados sean similares, pero menos precisos, que los resultados SCF ab initio de base mínima. Así, esos métodos hacen bastante bien la geometría molecular, pero fallan en las energías de enlace. Dewar y colaboradores propusieron varias teorías OM SCF semiempíricas que se parecen mucho a los métodos NDDO e INDO. Sin embargo, el objetivo de Dewar no fue reproducir las funciones de onda SCF ab initio y las propiedades, sino tener una teoría que pudiera dar energías de enlace molecular con precisión química (con 1 kcal/mol) y que pudiera usarse para moléculas grandes sin una cantidad de cálculo prohibitiva. Parecía improbable que se pudiera idear una teoría OM SCF que incluyera aproximaciones al método Hartree-Fock ab initio pero que triunfara en las energías de enlace, donde falla la teoría de Hartree-Fock. Sin embargo, eligiendo apropiadamente los parámetros en la teoría SCF semiempírica, se pueden obtener mejores resultados realmente que en los cálculos ab initio, debido a que la elección de los parámetros adecuados puede compensar el desprecio parcial de la correlación electrónica en la teoría SCF ab initio.

A las teorías semiempíricas de esta subsección, que derivan de la aproximación de Dewar para la parametrización, las llamaremos *teorías tipo Dewar.* Esas teorías tratan solamente los electrones de valencia, y la mayor parte de ellas usan bases mínimas de OA s y p tipo Slater (con valores dados a los exponentes orbitales determinados por parametrización) para desarrollar los OM de los electrones de valencia. (Las extensiones para incluir átomos con orbitales de valencia d se discuten más adelante en esta subsección.) Las ecuaciones de Fock-Roothann (con las integrales de solapamiento S_{rs} tomadas como δ_{rs}) se resuelven para obtener OM SCF semiempíricos. Se

usa algún grado de desprecio del solapamiento diferencial para eliminar muchas de las integrales de repulsión electrónica. En los métodos ab initio, las integrales que intervienen en los elementos matriz de Fock F_{rs} se evalúan con precisión, pero ésta no es la aproximación que se usa en las teorías tipo Dewar. Las teorías tipo Dewar toman las integrales de repulsión electrónica de un centro (ERI) como parámetros cuyos valores se escogen de forma que se ajusten a los datos de niveles de energía atómicos experimentales, y calculan las ERI de dos centros a partir de los valores de las ERI de un centro y las distancias internucleares usando una fórmula aproximada que puede incluir parámetros. Las integrales restantes se evalúan a partir de fórmulas aproximadas, conteniendo parámetros que se designan no para obtener valores que reproduzcan con precisión los valores ab initio, sino valores que sean coherentes con las aproximaciones usadas en la teoría.

Las teorías tipo Dewar se parametrizan de forma que den lugar a buenos valores de las entalpías de formación estándar en *fase gaseosa*, $\Delta H^\circ_{f,298}$. Esas teorías calculan $\Delta H^\circ_{f,298}$ como sigue. La energía electrónica de valencia molecular, U_{val}, incluyendo la repulsión nuclear, se toma como la suma de la energía puramente electrónica, $E_{\text{el,val}}$, de los electrones de valencia (que se obtiene a partir de los resultados del cálculo SCF semiempírico) y la ***energía de repulsión core-core***, V_{cc} [comparar con la Ecuación (13.8)]:

$$U_{\text{val}} = E_{\text{el,val}} + V_{cc}$$

Las teorías tipo Dewar tratan la molécula como un conjunto de electrones de valencia y cores atómicos, donde cada core consta de un núcleo atómico y los electrones de la capa interna (core). Por ejemplo, el core del átomo de carbono consta de un núcleo y dos electrones $1s$. La aproximación más simple sería tomar $V_{cc} = \sum_{\text{B}>\text{A}} \sum_{\text{A}} V_{cc,\text{AB}} = \sum_{B>A} \sum_{\text{A}} C_{\text{A}} C_{\text{B}}/R_{\text{AB}}$, donde C_{A} y C_{B} son las cargas de los cores A y B. Por ejemplo, para un átomo de carbono, $C_{\text{A}} = 6 - 2 = 4$, el número de electrones de valencia. Pese a que en CNDO e INDO se usa esta forma de V_{cc}, es más coherente con las aproximaciones usadas para evaluar las integrales de interacción electrón-core en teorías tipo Dewar tomar

$$V_{cc} = \sum_{\text{B}>\text{A}} \sum_{\text{A}} [C_{\text{A}} C_{\text{B}} (s_{\text{A}} s_{\text{A}} | s_{\text{B}} s_{\text{B}}) + f_{\text{AB}}] \tag{16.87}$$

donde la integral de repulsión electrónica $(s_{\text{A}} s_{\text{A}} | s_{\text{B}} s_{\text{B}})$ incluye los orbitales de valencia s de los átomos A y B (y es, aproximadamente proporcional a $1/R_{\text{AB}}$), y f_{AB} es un término pequeño cuya forma difiere en las diferentes teorías. f_{AB} es una función empírica de R_{AB} que sintoniza finamente las atracciones y repulsiones interatómicas en la molécula, de forma que mejora el acuerdo con el experimento.

La geometría de equilibrio se obtiene entonces minimizando U_{val} (Sección 15.11) para dar la energía electrónica de valencia de equilibrio incluyendo la repulsión de core : $U_{\text{val},e} = E_{\text{el,val},e} + V_{cc,e}$. Sea la molécula M, compuesta de los átomos A_1, A_2, ..., A_n. La energía de disociación molecular (o atomización) $D_{e,\text{M}}$, de M (Sección 15.14) se calcula como $D_{e,\text{M}} - \sum_i E_{\text{val},A_i} - U_{\text{val},e,\text{M}}$, donde E_{val,A_i} es la energía electrónica de valencia del átomo A_i calculada con el mismo método tipo Dewar usado para calcular $U_{\text{val},e,\text{M}}$, y la suma extendida a todos los átomos de la molécula. Para la reacción de disociación

$$\text{moléculas de M en fase gas} \rightarrow \text{átomos en fase gas } \text{A}_1, \text{A}_2, \ldots, \text{A}_n$$

podemos escribir que a 25°C, $\Delta H^\circ_{298} = \sum_i \Delta H^\circ_{f,298,A_i(g)} - \Delta H^\circ_{f,298,M(g)}$, donde $\Delta H^\circ_{f,298,M}$ y $\Delta^\circ_{f,298,A_i(g)}$ son las entalpías estándar de formación de las especies moleculares M y del átomo A_i en *fase gaseosa* a 25°C. A 0 K, los cambios de entalpía y energía para la reacción de disociación son iguales, y, si ignoramos la energía en el punto cero, podemos escribir $\Delta H^\circ_0 = N_{\text{A}} D_e$, donde la constante de Avogadro N_{A} convierte una cantidad por molécula a una por mol. Si ignoramos

la diferencia entre los cambios de entalpía a 0 K y 298 K y tomamos $\Delta H_0^\circ = \Delta H_{298}^\circ$, tenemos $N_A D_e = \sum_i \Delta H_{f,298,A_i(g)}^\circ - \Delta H_{f,298,M(g)}^\circ$. Usando la expresión precedente para D_e, obtenemos la ecuación usada para calcular un valor de $\Delta_{f,298}^\circ$ en la teoría tipo Dewar:

$$\Delta H^0_{f,\,298,\,\mathrm{M}(g)} = N_A U_{\mathrm{val},e,\mathrm{M}} - N_A \sum_i E_{\mathrm{val,A}_i} + \sum_i \Delta H^0_{f,\,298,\,\mathrm{A}_i(g)}$$

donde $U_{\mathrm{val},e} = E_{\mathrm{el,val},e} + V_{cc,e}$, y los valores de $\Delta H_{f,298,A_i(g)}^\circ$ se toman de las tablas termodinámicas. Este procedimiento ignora la energía vibracional del punto cero (que se substraerá de D_e para dar D_0) e ignora los cambios de entalpía de 0 K a 298 K (Sección 15.14). La justificación para ignorar esas cantidades no despreciables es que los parámetros de la teoría se eligen para ajustar los datos que incluyen valores experimentales, $\Delta H_{f,298}^\circ$, de muchos compuestos, de forma que los valores de los parámetros incluyen correcciones aportadas por las cantidades despreciadas. [Una situación similar se da en la teoría de solvatación UAHF PCM (Sección 15.22), que omite correcciones térmicas.]

Los valores de los parámetros en la teoría tipo Dewar se eligen como sigue. Se decide una serie de elementos (por ejemplo, C,H,O,N,P,Si,S,F,Cl,Br,I) para los que la teoría está parametrizada, y se elige una serie de unas pocas docenas de moléculas (que contienen esos elementos) para las que $\Delta H_{f,298}^\circ$, y la geometría molecular y momento dipolar son conocidos a partir de los experimentos. Sistemáticamente, se varían los parámetros de la teoría de forma que se minimicen los errores en los calores de formación, geometrías y momentos dipolares calculados.

Este proceso es parecido al de optimizar una geometría molecular (Sección 15.11). En la optimización de la geometría, se varían las distancias de enlace, los ángulos y los ángulos diedros para optimizar la energía electrónica molecular, incluyendo la repulsión nuclear. En una parametrización de una teoría tipo Dewar, se varían los valores de los parámetros para minimizar las sumas ponderadas de los cuadrados de los errores en las propiedades moleculares calculadas Y_i [esto es, minimizar $\sum_i W_i(Y_{i,calc} - Y_{i,exper})^2$] donde las W_i son factores de peso que determinan la importancia relativa de las propiedades Y_i en el proceso. Como en la optimización de la geometría, es difícil asegurar que se ha encontrado el mínimo global (Sección 15.12)

La primera teoría tipo Dewar útil fue el método ***MINDO/3*** (tercera versión del INDO modificado) [R. C. Bingham, M.J.S. Dewar y D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285, 1294, 1302, 1307 (1975); Dewar et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1311; Dewar, *Science*, **187**, 1037 (1975)], que ha sido parametrizado para compuestos que contienen C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P y S. Para una muestra de compuestos que no contienen otros elementos aparte de C, H, O y N, los errores absolutos medios en las propiedades calculadas con MINDO/3 son 11 kcal/mol en calores de formación, 0.022 Å en las longitudes de enlace, 5.6° en ángulos de enlace, 0.49 D en momentos dipolares, y 0.7 eV en energías de ionización [M.J.S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4907 (1977)]. Se producen grandes errores en los calores de formación de compuestos de pequeños anillos, compuestos con triples enlaces, compuestos aromáticos, moléculas globulares compactas, compuestos de boro y moléculas con átomos con pares solitarios. Los errores en $\Delta H_{f,298}^\circ$ son mayores de lo que Dewar pretendía, pero, aún así, MINDO/3 es una realización significativa.

MINDO/3 está basado en la aproximación INDO. El resto de teorías de esta subsección están basadas en la mucho más justificable aproximación NDDO (*véase* la subsección precedente). Esas teorías tipo Dewar basadas en NDDO dan resultados significativamente mejores que MINDO/3, que es, esencialmente, obsoleto, y se usa poco hoy día.

Debido a que MINDO/3 no cumplió las expectativas de Dewar, Dewar y Thiel desarrollaron el método ***MNDO*** (desprecio del solapamiento diatómico modificado) [M.J.S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899, 4907 (1977); Dewar y H.S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 58, 777, 784 (1978); Dewar y M.L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5231 (1977)]. El método MNDO se ha parametrizado para compuestos que contienen H, Li, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, Ge, Sn, Pb,

P, S, Cl, Br, I, Zn y Hg. MNDO da resultados substancialmente mejores que los de MINDO/3. Para la misma muestra de compuestos de C,H,O,N usada anteriormente para ver los errores de MINDO/3, los errores absolutos medios MNDO son 6.3 kcal/mol en calores de formación. 0.014 Å en longitudes de enlace, 2.8° en ángulos de enlace, 0.30 D en momentos dipolares, y 0.5 eV en energías de ionización [M.J.S. Dewar y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4907 (1977)].

El Hamiltoniano de electrones de valencia MNDO, $\hat{H}_{\text{val}}$, viene dado por (16.83), y los elementos matriz de Fock vienen dados por (16.84). Como en (16.85), el operador Hamiltoniano de core para el electrón de valencia 1 se escribe como $\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + \sum_{\text{B}} V_{\text{B}}(1)$, donde $V_{\text{B}}(1)$ es la parte de la energía potencial del electrón 1 debida a sus interacciones con el core (núcleo más electrones de capa interna) del átomo B. Para evaluar los elementos matriz de Fock $F_{\mu\nu}$ en (16.84), necesitamos los elementos de matriz de core $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$, las integrales de repulsión electrónica $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, y una elección inicial de los elementos de matriz densidad $P_{\lambda\sigma}$, para comenzar el proceso iterativo SCF. Aquí, se usan como subíndices $\mu, \nu, \lambda. \sigma$ en lugar de r, s, t, u para evitar la confusión con el uso de s para denotar un orbital s.

Las integrales que aparecen n los elementos de matriz de Fock MNDO, $F_{\mu\nu}$, se evalúan como sigue.

El elemento de matriz de core $H_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{B}}}^{\text{core}} = \langle\mu_{\text{A}}(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\nu_{\text{B}}(1)\rangle$ (a menudo llamado integral de resonancia de core) que implica OA centrados en diferentes átomos A y B, se toma (como en CNDO) proporcional a la integral de solapamiento (evaluada exactamente) entre dichos OA:

$$H_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{B}}}^{\text{core}} = \frac{1}{2}(\beta_{\mu_{\text{A}}} + \beta_{\nu_{\text{B}}})S_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{B}}}, \quad \text{A} \neq \text{B} \tag{16.88}$$

donde los β son parámetros para cada tipo de OA de valencia. Por ejemplo, el carbono tiene OA de valencia de los tipos $2s$ y $2p$, y MNDO tiene parámetros β_{C2s} y β_{C2p}.

El elemento matriz de core $H_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}}^{\text{core}} = \langle\mu_{\text{A}}(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\nu_{\text{A}}(1)$ que implica diferentes OA centrados sobre el mismo átomo, se evalúa usando $\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_{\text{A}}(1) + \sum_{B\neq A} V_{\text{B}}(1)$ [Ecuación (16.85)] para escribir

$$H_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}}^{\text{core}} - \langle\mu_{\text{A}}| - \tfrac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{A}}|\nu_{\text{A}}\rangle + \sum_{\text{A}\neq\text{B}} \langle\mu_{\text{A}}|V_{\text{B}}|\nu_{\text{A}}\rangle$$

La integral $\langle\mu_{\text{A}}| - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{A}}|\nu_{\text{A}}\rangle$ se puede demostrar que es cero usando un teorema de la teoría de grupos (*Offenhartz*, página 325). En la tosca aproximación de tomar el electrón 1 que interactúa con un core puntual de carga C_{B}, tendríamos $V_{\text{B}} = -C_{\text{B}}/r_{1B}$, y $\langle\mu_{\text{A}}|V_{\text{B}}|\nu_{\text{A}}\rangle$ se igualaría a $-C_{\text{B}}\langle\mu_{\text{A}}|1/r_{1B}|\nu_{\text{A}}\rangle$. En lugar de esto, similar a la expresión de CNDO/2, MNDO hace $\langle\mu_{\text{A}}|V_{\text{B}}|\nu_{\text{A}}\rangle = -C_{\text{B}}(\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}|s_{\text{B}}s_{\text{B}})$, donde s_{B} es un orbital s de valencia sobre el átomo B, y el ERI $(\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}|s_{\text{B}}s_{\text{B}})$ se evalúa mediante un procedimiento aproximado discutido brevemente más adelante. Así,

$$H_{\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}}^{\text{core}} = -\sum_{\text{B}\neq\text{A}} C_{\text{B}}(\mu_{\text{A}}\nu_{\text{A}}|s_{\text{B}}s_{\text{B}}) \quad \text{para } \mu_{\text{A}} \neq \nu_{\text{A}} \tag{16.89}$$

El elemento de matriz $H_{\mu_a\mu_{\text{A}}}^{\text{core}} = \langle\mu_{\text{A}}(1)|\hat{H}^{\text{core}}(1)|\mu_{\text{A}}(1)\rangle$ que contiene el mismo OA dos veces, se evalúa usando (16.86) para escribir

$$H_{\mu_{\text{A}}\mu_{\text{A}}}^{\text{core}} = \langle\mu_{\text{A}}| - \tfrac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{A}}|\mu_{\text{A}}\rangle + \sum_{\text{B}\neq\text{A}} \langle\mu_{\text{A}}|V_{\text{B}}|\mu_{\text{A}}\rangle \tag{16.90}$$

La integral $U_{\mu_{\text{A}}\mu_{\text{A}}} \equiv \langle\mu_{\text{A}}| - \frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{A}}|\mu_{\text{A}}\rangle$ podría evaluarse a partir de datos espectrales atómicos (como ocurre en CNDO), pero, en lugar de esto, MNDO toma esta integral como un parámetro. Para un átomo con OA de valencia s y p, MNDO tiene parámetros que denotamos por U_{ss} y U_{pp}.

MNDO evalúa las integrales restantes en $H^{\text{core}}_{\mu_A\mu_A}$ en (16.90) con la aproximación (similar a la usada en CNDO/2) $\langle\mu_A|V_B|\mu_A\rangle = -C_B(\mu_A\mu_A|s_Bs_B)$, donde el ERI se evalúa como se verá más adelante. Así,

$$H^{\text{core}}_{\mu_A\mu_A} = U_{\mu_A\mu_A} - \sum_{B\neq A} C_B(\mu_A\mu_A|s_Bs_B) \tag{16.91}$$

Los ERI se evalúan en MNDO como sigue. En la aproximación ZDO todos los ERI de tres centros y cuatro centros se anulan. Los ERI de un centro no se evalúan por integración, sino que se les asignan los valores que dan un buen ajuste a las energías de ionización del estado de valencia (que se conocen a partir de datos espectrales). Los ERI de un centro son o bien integrales de Coulomb de la forma $g_{\mu\nu} \equiv (\mu_A\mu_A|\nu_A)$, bien integrales de intercambio de la forma $h_{\mu\nu} \equiv (\mu_A\nu_A|\mu_A\nu_A)$. Para un átomo con solamente OA s y p de valencia, hay seis ERI de un centro : $g_{ss}, g_{sp}, g_{pp}, g_{pp'}, h_{sp}, h_{pp'}$, donde las primas denotan que el segundo OA p está a lo largo de un eje diferente al primero. Los valores de esos ERI de un centro obtenidos ajustando los datos atómicos son menores que los valores dados por integración directa, debido a los efectos de correlación que mantienen apartados los electrones.

Los ERI de dos centros no se evalúan directamente por integración, sino que se obtienen a partir de los valores de los ERI de un centro y las distancias internucleares, usando un procedimiento aproximado complicado. [Este procedimiento implica desarrollos multipolo de las distribuciones de carga; *véase* M.J.S. Dewar y W. Thiel, *Theor. Chim. Acta*, **46**, 89 (1977).] El procedimiento de evaluación da valores que son correctos a las distancias internucleares $R_{AB} = 0, R_{AB} - \infty$, y que son más pequeños en magnitud que los valores obtenidos por integración precisa, para permitir la correlación electrónica (y el uso de una base mínima).

En MNDO, el término de repulsión core-core viene dado por (16.87) con

$$f^{\text{MNDO}}_{AB} - C_AC_B(s_As_A|s_Bs_B)(e^{-\alpha_A R_{AB}} + e^{-\alpha_B R_{AB}}) \tag{16.92}$$

donde α_A y α_B son parámetros para los átomos A y B. Para las parejas de átomos O–H y N–H, se usa una función diferente a (16.92); es decir, el primer término entre paréntesis en (16.92), $e^{-\alpha_A R_{AH}}$, se reemplaza por $(R_{AH}/\text{Å})e^{\alpha_A R_{AH}}$, donde A es O ó N.

Así, en MNDO hay seis parámetros a optimizar para cada clase de átomo: las integrales monocéntricas monoelectrónicas U_{ss} y U_{pp}, el exponente orbital STO ζ (MNDO toma $\zeta_s = \zeta_p$ para los OA de valencia), β_s y β_p [Ecuación (16.88)], y α [Ecuación (16.92)]. Para algunos átomos, MNDO supone $\beta_s = \beta_p$, con lo que estos átomos tienen cinco parámetros. Para H, no hay orbitales de valencia p y hay cuatro parámetros.

En 1985, Dewar y colaboradores publicaron una versión mejorada de MNDO llamada ***AM1*** (modelo Austin 1, llamado así por la Universidad de Tejas, en Austin); M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy y J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, ***107***, 3902 (1985). AM1 se ha parametrizado para H, B, Al, C, Si, Ge, Sn, N, P, O, S, F, Cl, Br, I, Zn y Hg. Las únicas diferencias entre MNDO y AM1 son que los exponentes orbitales de valencia ζ_s y ζ_p correspondientes al mismo átomo, se permite que difieran, y la función de repulsión de core en AM1 viene dada por (16.87), con

$$f^{\text{AM1}}_{AB} = f^{\text{MNDO}}_{AB} + \frac{C_AC_B}{R_{AB}/\text{Å}}\left[\sum_k a_{kA}\exp[-b_{kA}(R_{AB}-c_{kA})^2] + \sum_k a_{kB}\exp[-b_{kB}(R_{AB}-c_{kB})^2]\right] \tag{16.93}$$

Aquí, f^{MNDO}_{AB} viene dada por (16.92), cada suma de (16.93) contiene dos, tres o cuatro términos gausianos, dependiendo del átomo implicado, y las cantidades a_{kA}, b_{kA} y c_{kA} son parámetros. [La expresión dada para f^{AM1}_{AB} en Dewar et al, *J. AM. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985), es errónea], Por ejemplo, para el H hay tres términos en la suma, dando nueve parámetros adicionales $a_{1H}, \cdots, c_{3H}$.

Con esta función de respulsión de core modificada se obtuvieron nuevos valores optimizados para los parámetros del MNDO original y valores optimizados para los parámetros que intervienen en las sumas de (16.93).

En 1989, Stewart reparametrizó el AM1 para dar el ***método PM3*** (método paramétrico 3; los métodos 1 y 2 eran MNDO y AM1) [J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*,**10**, 209, 221 (1989); **11**, 543 (1990); **12**, 320 (1991)]. PM3 difiere de AM1 en lo siguiente. Las integrales de repulsión electrónica monocéntricas se toman como parámetros a optimizar (en lugar de obtenerlas a partir de datos espectrales atómicos). La función de repulsión de core contiene solamente dos términos gausianos por átomo. Se usó un método diferente para obtener los parámetros PM3 optimizados. PM3 se ha parametrizado para H, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Zn, Cd y Hg.

En 1993, Dewar y sus colaboradores modificaron el AM1 para obtener el método SAM1 (modelo semi ab initio 1) [M.J.S. Dewar, C. Jie y G. Yu, *Tetrahedron*, **23**, 5003 (1993); A. J. Holder y E. M. Evleth en D.A. Smith (ed.), *Modeling the Hydrogen Bond*, American Chemical Society, 1994, página 113]. La diferencia más importante entre SAM1 y AM1 es que SAM1 evalúa los ERI de dos electrones como $(\mu\nu|\lambda\sigma)_{\text{SAM1}} = g(R_{\text{AB}})(\mu\nu|\lambda\sigma)_{\text{STO-3G}}$, donde $(\mu\nu|\lambda\sigma)_{\text{STO-3G}}$ es el valor preciso del ERI calculado usando una base STO-3G, y la función $g(R_{\text{AB}})$ es una cierta función que contiene los parámetros cuyos valores se han ajustado para maximizar la calidad del método. A causa de la necesidad de calcular con precisión ERI bicéntricos, SAM1 es más lento que AM1, pero sigue siendo es más rápido que los métodos ab initio, debido a la aproximación NDDO.

La limitación más importante de las versiones originales de los métodos MNDO, AM1 y PM3 era que usaban bases de OA de valencia s y p solamente, de forma que no se podían emplear con los compuestos de los metales de transición. (En Zn, Cd y Hg, los electrones d no son electrones de valencia.) Además, para compuestos que contienen elementos de la segunda fila, tales como S, las contribuciones de los orbitales d a los OM son significativas, por lo que esos métodos no funcionan muy bien para tales compuestos. En SAM1, se usa una base de orbitales s, p y d para Si, S, P, Fe y Cu. (En la versión de SAM1d, se añaden también los orbitales d para el Cl y Br.) SAM1 se ha parametrizado para H, C, N, O, F, Cl, Br, I, Si, S, P, Fe y Cu.

Thiel y Voityuk [W. Thiel y A.A. Voityuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 616 (1996)] extendieron el MNDO para incluir orbitales d para muchos elementos de la segunda fila y posteriores, dando el método ***MNDO/d***. MNDO/d no añade orbitales d para los elementos de la primera fila, de forma que cuando un compuesto contiene solamente C, H, O y N, MNDO/d es, exactamente, lo mismo que MNDO. También se obtuvo que para Na, Mg, Zn, Cd y Hg, la inclusión de los orbitales d introduce poca diferencia, y MNDO/d usa solamente una base sp para esos elementos (pero los parámetros MNDO para esos cinco elementos deben reoptimizarse en MNDO/d). Se han publicado los parámetors MNDO/d para Al, Si, P, S, Cl, Br e I, y el método se ha parametrizado para varios metales de transición.

El método PM3 ha sido extendido por los que han desarrollado el programa SPARTAN (Sección 15.15) para incluir orbitales d para muchos metales de transición, dando lugar al método PM3(tm), que está disponible en SPARTAN (www.wavefun.com).

Los métodos semiempíricos están ampliamente disponibles en varios programas. Gaussian (Sección 15.15) incluye los métodos MNDO, AM1, PM3, MINDO/3, INDO y CNDO. SPARTAN incluye los métodos MNDO, MNDO/d, AM1, PM3 y PM3(tm), y MacSTPARTAN y PC SPARTAN tienen el método AM1. HyperChem tiene MNDO, MNDO/d, AM1, PM3, MINDO/3, CNDO, INDO, INDO/S y métodos de Hückel extendido. ZINDO (www.msi.com/) tiene los métodos de Hückel extendido, PPP, CNDO, INDO e INDO/S. MOPAC (J.J.P.Stewart, *J. Comp.-Aided Mol. Design*, **4**, 1 (1990); home.att.net/ ~ mrmopac/) tiene los métodos MINDO/3, MNDO, AM1 y PM3, y está disponible en versiones estación de trabajo PC compatible IBM. MNDO94 (www.oxmol.co.uk/prods/unichem/cap/) tiene AM1, PM3, MNDO, MINDO/3 y MNDO/d. AM-

PAC 6.0 (www.semichem.com/) tiene los métodos SAM1, AM1, PM3, MNDO y MNDO/d.

Una búsqueda en Current Contents mostró que, en 1999, el método semiempírico más ampliamente usado fue AM1, y el segundo PM3.

Para una valoración de la calidad y deficiencias de estos métodos semiempíricos, *véase* el Capítulo 17.

Los cálculos semiempíricos practicados por los métodos tradicionales están limitados a moléculas con no más de 1000 átomos. Un ejemplo es la optimización de la geometría con 3840 funciones de base de C_{960} realizada con MNDO [D. Bakowies et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10113 (1995)]. Debido a la alta simetría de esta molécula, solamente se han optimizado 17 variables geométricas. Los métodos convencionales no son capaces de optimizar la geometría en moléculas de baja simetría de este tamaño. Se han desarrollado varios métodos para permitir los cálculos semiempíricos en moléculas que contienen miles de átomos.

Yang y sus colaboradores desarrollaron un método "divide y vencerás"que combina cálculos hechos en regiones de solapamiento de la molécula [T.-S. Lee, D. M. York y W. Yang, *J. Chem. Phys.*, **105**, 2744 (1996); S.L. Dixon y K.M. Merz, *J. Chem. Phys.*, **107**, 879 (1997)].

Stewart desarrolló un método que usa OM localizados para resolver las ecuaciones SCF [J.J.P. Stewart, *Int. J. Quantum Chem.*, **58**, 133 (1996)]. El método está limitado a moléculas de capa cerrada que se pueden representar mediante una estructura de Lewis convencional. Un cálculo PM3 de simple punto para un polipéptido de 4037 átomos tardó 65000 s, y una optimización PM3 de geometría de la proteina cambrin de 740 átomos supuso 1100 horas de tiempo de estación de trabajo [J.J.P. Stewart, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **410**, 195 (1997)].

La aplicación del método de búsqueda de la matriz densidad del gradiente conjugado de Millam-Scuseria (Sección 15.5) a los métodos semiempíricos permitió que se hicieran los cálculos de energía AM1 de punto simple para un polímero de 19995 átomos de glicina y una molécula de RNA de 6304 átomos [A. D. Daniels, J.M. Millam y G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **107**, 425 (1997)].

En A.D. Daniels y G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **110**, 1321 (1999), se comparan varios métodos de cálculos semiempíricos a gran escala.

Algunas revisiones de los métodos semiempíricos son: W. Thiel, *Adv. Chem. Phys.*, **93**, 703 (1996); M. C. Zerner, en K. B. Lipkowitz y D. B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 2, VCH, 1991, página 313; J.J.P. Stewart, ibid., vol. 1, 1990, página 45; J.J.P.Stewart, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, **4**, 1 (1990).

16.6 EL MÉTODO DE MECÁNICA MOLECULAR

El ***método de mecánica molecular*** (MM) es muy diferente de los métodos semiempíricos de la última sección. La mecánica molecular no es un método mecanocuántico, ya que no trata con un Hamiltoniano, con una función de onda o con densidad electrónica. En lugar de ello, el método usa un modelo de una molécula compuesta por átomos que se mantienen unidos por enlaces. Usando parámetros tales como constantes de fuerza de tensión de enlace y de flexión de enlace, y permitiendo interacciones entre los átomos no enlazados, el método construye una expresión de la energía potencial que es unión de las posiciones atómicas. Minimizando esta expresión para varios confórmeros moleculares, el método MM predice geometrías de equilibrio y energías relativas. El método fué desarrollado por Westheimer, Hendrickson, Wiberg, Allinger, Warshel y otros, y es aplicable a estados electrónicos fundamentales. La mayoría de las aplicaciones han sido a compuestos orgánicos, pero están creciendo las aplicaciones a compuestos organometálicos y compuestos de coordinación de metales de transición. Debido a que los cálculos MM son mucho más rápidos que los cálculos mecanocuánticos, se pueden tratar sistemas con 1000 átomos.

La mecánica molecular se ocupa de los cambios en la energía electrónica de la molécula debidos al estiramiento del enlace (V_{ten}), flexión del ángulo de enlace (V_{flex}), flexión fuera del plano (V_{ffp}),

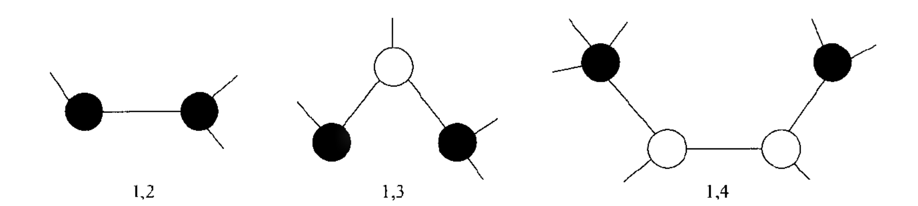


FIGURA 16.10 Los átomos sombreados son los átomos 1,2, 1,3 y 1,4.

rotación interna (torsión) en torno a los enlaces (V_{tor}), interacciones entre estos movimientos (que producen un término cruzado, V_{cruz}), atracciones y repulsiones de van der Waals entre átomos no ligados (V_{vdW}) e interacciones electrostáticas entre átomos (V_{el}). La suma de estas contribuciones da la energía potencial de la mecánica molecular V (llamada ***energía estérica***) para el movimiento de los átomos en la molécula (o moléculas si el sistema que se está calculando tiene más de una molécula):

$$V = V_{\text{ten}} + V_{\text{flex}} + V_{\text{ffp}} + V_{\text{tor}} + V_{\text{cruc}} + V_{\text{vdW}} + V_{\text{el}} \tag{16.94}$$

Algunos usan el término *energía de tensión* para designar a V en (16.94), pero otros usan la expresión energía de tensión para denominar una cantidad diferente (*véase Burkert y Allinger*, páginas 184-189).

Las expresiones explícitas usadas para cada uno de los términos en (16.94) definen a qué se llama ***campo de fuerza*** de la mecánica molecular, ya que las derivadas de la función energía potencial determinan las fuerzas sobre los átomos. Un campo de fuerzas contiene fórmulas analíticas para los términos de (16.94), y los valores para todos los parámetros que intervienen en esas fórmulas. El método MM a veces se denomina *método del campo de fuerza empírico.* Los campos de fuerzas empíricos se usan no sólo para cálculos de mecánica molecular de moléculas simples de diferencias de energía, geometrías y frecuencias vibracionales, sino también para simulaciones de dinámica molecular de líquidos y disoluciones, donde se integra la segunda ley de Newton para seguir los movimientos de los átomos con el tiempo, en sistemas que contienen cientos de moléculas.

Un campo de fuerza MM asigna a cada átomo de una molécula un número de posibles ***tipos de átomo***, dependiendo del número atómico del átomo y del entorno molecular. Por ejemplo, algunos tipos de átomos comúnmente usados en campos de fuerzas para compuestos orgánicos, son carbono sp^3 (saturado), carbono sp^2 (doblemente enlazado), carbono sp (triplemente enlazado), carbono carbonilo, carbono aromático, y así sucesivamente, H enlazado a C, H enlazado a O, H enlazado a N, y así sucesivamente. Los diferentes campos de fuerzas contienen, a veces, diferente número de clases de tipos de átomos, basados en las decisiones tomadas por sus constructores. Un campo de fuerzas para compuestos orgánicos contiene de 50 a 75 tipos de átomos.

En los cálculos electrónicos moleculares ab initio y semiempíricos de punto simple o de optimización de geometría, se introducen los números atómicos de los átomos y un conjunto de coordenadas (cartesianas o internas) para cada átomo, y no se especifica qué átomos están enlazados a qué átomos (Sección 15.16). En un cálculo de mecánica molecular, se debe especificar no solamente las coordenadas atómicas iniciales, sino también qué átomos están ligados a qué átomos, de forma que se pueda construir apropiadamente la expresión de V. Esta especificación se hace más convenientemente usando una interfase de computador gráfica para construir la molécula sobre la pantalla (Sección 15.16).

Es útil la siguiente terminología en mecánica molecular: los átomos 1,2 son átomos ligados entre sí; los átomos 1,3 están separados por dos enlaces; los átomos 1,4 están separados por tres enlaces; y así sucesivamente.

Algunos campos de fuerzas son los siguientes. MM2, de Allinger y colaboradores (*Burkert y Allinger*), es para compuestos orgánicos de tamaño pequeño y medio; MM3 es para compuestos orgánicos pequeños, polipéptidos y proteinas [N.L. Allinger y L.Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11918 (1993) y referencias citadas en él]; MM4 es una versión mejorada para hidrocarburos [N.L. Allinger et al., *J. Comput. Chem.*, **17**, 642, 747 (1996); N. Nevins et al., *J. Comput. Chem.*, **17**, 669, 695, 730]. Los siguientes campos de fuerzas son para polipéptidos, proteinas y ácidos nucléicos: AMBER (construcción de modelos asistida con refinamiento de energía), de Kollman y colaboradores [S.J. Weiner et al., *J. Comput. Chem.*, **7**, 230 (1986); S.J. Weiner et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**106**, 765 (1984); versión AMBER94- W. D. Cornell et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995);www.amber.ucsf.edu]; CHARMM (modelado molecular de química de Harvard), de Karplus y colaboradores [B.R. Brooks et al. *J. Comput. Chem.*, **4**, 187 (1983); A.D. Mackerell et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**117**, 11946 (1995); *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3586 (1998); yuri.harvard.edu/]; OPLS (potencial optimizado para simulaciones de líquidos, a veces llamada OPLS/AMBER), de Jorgensen y colaboradores [W. L. Jorgensen y J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657 (1988); J. Pranata et al.,*J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2810 (1991); versión OPLS-AA: W.L. Jorgensen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996)]; y GROMOS (simulación molecular de Groningen), de van Gunsteren y Beredsen [X. Daura, A.E. Mark y W.F. van Gunsteren, *J. Comput. Chem.*, **19**, 535 (1998); igc.ethz.ch/gromos/]. CHARMm es una versión disponible comercialmente de CHARMM, que también es aplicable a compuestos orgánicos más pequeños [F.A. Momany y R. Rone. *J. Comput. Chem.*, **13**, 888 (1992)]. MMFF94 (versión 94 del campo de fuerzas molecular de Merck), de Halgren [T.A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **17**, 490, 520, 553, 616 (1996); T.A. Halgren y R.B. Nachbar, ibid, **17**, 587] y CFF93 y CFF95 [versiones 1993 y 1995 del campo de fuerzas consistente: M.J. Hwang, T.P. Stockfish y A. T. Hagler, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2515 (1994); J.R. Maple et al., *J. Comput. Chem.*, **19**, 430 (1998), son para cálculos de compuestos orgánicos pequeños, proteínas y ácidos nucléicos. El campo de fuerzas DREIDING [S.L. Mayo, B. D. Olafson y W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8897 (1990)] es un campo de fuerzas general aplicable a compuestos orgánicos e inorgánicos de todos los elementos de los grupos principales. El UFF (campo de fuerzas universal) [A. K. Rappé et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10024 (1992)] es aplicable a compuestos de todos los elementos de la tabla periódica. El campo de fuerzas Tripos (a veces llamado SYBYL) [M. Clark et al., *J. Comput. Chem.*, **10**, (1989) es aplicable a moléculas orgánicas pequeñas y proteínas, y se usa para el diseño de drogas.

Muchos de esos campos de fuerzas existen en varias versiones, y se debe especificar en cada cálculo la versión utilizada.

Algunos campos de fuerza para cálculos MM en biomoléculas (por ejemplo, OPLS, AMBER, o CHARMM) existen en dos versiones: átomos unidos (UA) y todos los átomos (AA). Un campo de fuerzas UA ahorra tiempo de cálculo, pero no incluye explícitamente átomos de hidrógeno enlazados a átomos de carbono alifáticos. En lugar de ello, el campo contiene parámetros para los grupos CH_3, CH_2 y CH.

Se puede distinguir entre un campo de fuerzas, que está definido por la expresión para V en (16.94), y un programa de mecánica molecular, que es un programa de computador que usa un campo de fuerzas para llevar a cabo cálculos de mecánica molecular. A veces, los programas MM y los campos de fuerzas tienen el mismo nombre. Por ejemplo, CHARMM también es el nombre de un programa de mecánica molecular. El programa CHARMM tiene disponible no sólo el campo de fuerzas CHARMM, sino también MMFF94.

Algunos ejemplos de tiempos de cálculo MM en un estación de trabajo son: optimización de geometría de una molécula de 29 átomos: 0.3 s para MM2* (una versión modificada de MM2), 80 s para MNDO, 2×10^5s para HF/6-31G*; optimización de geometría de una molécula de 182 átomos: 100 s para MM2*, 1.7×10^4s para AM1 [C.H. Reynolds, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, **401**, 267 (1997)].

Ahora consideraremos los diferentes términos de (16.94).

Tensión. La energía potencial V_{ten} de la tensión del enlace se toma como la suma de las energías potenciales $V_{\text{ten},ij}$ para la tensión de cada enlace de la molécula: $V_{\text{ten}} = \sum_{1,2} V_{\text{ten},ij}$, donde la suma se extiende a todos los pares de átomos enlazados entre sí (esto es, sobre todos los pares de átomos 1,2). La elección más simple para $V_{\text{ten},ij}$ es usar la aproximación del oscilador armónico (Figura 4.5) y tomar $V_{\text{ten},ij}$ como una función cuadrática del desplazamiento de la longitud de enlace, l_{ij}, con respecto a su ***longitud de referencia*** (o ***natural***), l_{IJ}^0; esto es,

$$V_{\text{ten},ij} = \tfrac{1}{2}k_{IJ}(l_{ij} - l_{IJ}^0)^2 \tag{16.95}$$

similar a (13.21). Aquí, las letras mayúsculas I y J denotan los tipos de átomos de los átomos i y j de la molécula. La constante de fuerza f_{IJ} y la longitud de referencia l_{IJ}^0, dependen de los tipos de átomos de los dos átomos que forman el enlace. Por ejemplo, en $CH_2 = CH-CH_2-CH_3$, cada enlace simple carbono-carbono tiene una longitud de referencia más grande y una constante de fuerza de tensión más pequeña que el doble enlace carbono-carbono. Nótese que, debido a que muchos términos en la energía estérica (16.94) implican que los átomos forman un enlace particular, el valor de referencia l_{IJ}^0 no es necesariamente igual a la longitud de enlace de equilibrio del enlace entre los átomos i y j en cualquier molécula particular. Sin embargo, estará muy próximo a las longitudes de equilibrio de la mayor parte de los enlaces formados por átomos de tipo I y J. Muchos campos de fuerza omiten el factor $\frac{1}{2}$ y, escriben $V_{\text{ten},ij} = K_{IJ}(l_{ij} - l_{IJ}^0)^2$.

Los campos de fuerzas AMBER, CHARMM y Tripos usan las funciones cuadráticas (16.95) para $V_{ten,ij}$. MM2 usa términos cuadráticos y cúbicos en $V_{ten,ij}$. MM3, CFF93 y MMFF94 usan términos cuadráticos, cúbicos y cuárticos. Por ejemplo, en MMFF94,

$$V_{\text{ten},ij} = (143.93\,\text{kcal/mol})\,\tfrac{1}{2}[k_{IJ}/(\text{mdin/Å})](\Delta l_{ij}/\text{Å})^2[1 - (2\text{Å}^{-1})\Delta l_{ij} + \tfrac{7}{12}(2\text{Å}^{-1})^2\Delta l_{ij}^2] \tag{16.96}$$

donde $\Delta l_{ij} = l_{ij} - l_{IJ}^0$. Es tradicional usar kcal/mol para las energías de mecánica molecular, y el factor 143.93 convierte de mdinas/Å a kcal/mol. La expresión (16.96) tiene la forma de los tres primeros términos de un desarrollo en serie de Taylor de la función de energía potencial de Morse (Problema 4.29) con el parámetro exponencial de Morse igual a 2/Å; este valor se encontró por prueba y error que trabajaba bien en MMFF94. Los campos de fuerza UFF y DREIDING usan una función de tensión cuadrática por defecto, pero pueden también usar funciones de Morse.

Un campo de fuerzas particular contiene valores para los parámetros k_{IJ} y l_{IJ}^0 para todos los posibles enlaces formados por los tipos de átomos del campo de fuerzas. Debido a que los diferentes campos de fuerzas usan diferentes expresiones para, al menos, alguno de los términos de la energía estérica (16.94), los parámetros de un campo de fuerzas no son realmente comparables a los de otro campo. (Un error que a veces se comete es suministrar un parámetro que falta en un campo de fuerzas, usando un parámetro de otro campo de fuerzas.) Algunos ejemplos de valores l_{IJ}^0 en Å son: para un enlace entre dos carbonos sp^3: 1.508 en MMFF94, 1.54 en Tripos 5.2, y 1.523 en MM2(87); para un enlace entre un carbono sp^3 y un carbono sp^2: 1.482 en MMFF94, 1.501 en Tripos 5.2, y 1.497 en MM2(87); para un doble enlace entre dos carbonos sp^2: 1.333 en MMFF94, 1.335 en Tripos 5.2, y 1.337 en MM2(87).

Flexión. La energía potencial V_{flex} de flexión del enlace se toma como la suma de las energías potenciales, $V_{\text{flex},ijk}$, para la flexión de cada ángulo de enlace de la molécula: $V_{\text{flex}} = \sum V_{\text{flex},ijk}$, donde la suma se extiende a todos los ángulos de enlace de la molécula. La opción más simple es tomar $V_{\text{flex},ijk}$ como una función cuadrática:

$$V_{\text{flex},ijk} = \tfrac{1}{2}k_{IJK}(\theta_{ijk} - \theta_{IJK}^0)^2 \tag{16.97}$$

donde θ^0_{IJK} es el valor de referencia para el ángulo de enlace tipo IJK. Esta forma es la que se usa en CHARMM, AMBER y Tripos. MMFF94 usa términos cuadráticos y cúbicos en $V_{\text{flex},ijk}$, y usa una forma especial para los ángulos de enlace próximos a 180°. MM2 usa términos cuadráticos y séxticos. CCFF93 usa términos cuadráticos, cúbicos y cuárticos.

Torsion. El término V_{tor} se toma como suma de términos $V_{\text{tor},ijkl}$ para todos los pares de átomos 1,4: $V_{\text{tor}} = \sum_{1,4} V_{\text{tor},ijkl}$. Por ejemplo, para el etano, H_3CCH_3, cada hidrógeno de la izquierda del carbono tiene una relación 1,4 con cada uno de los tres hidrógenos de la derecha del carbono, dando un total de nueve términos en la suma V_{tor}. Para $H_2C{=}CH_2$, hay cuatro términos de torsión en la suma. Una forma comúnmente usada (MMFF94, CFF93, MM2, MM3) para $V_{\text{tor},ijkl}$ es

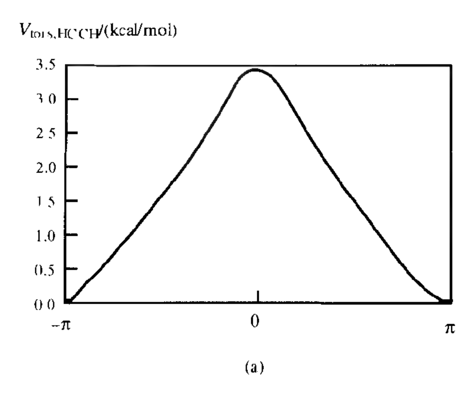
$$V_{\text{tor},ijkl} = \tfrac{1}{2}[V_1(1 + \cos\phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi)] \tag{16.98}$$

donde ϕ es el ángulo diedro $D(ijkl)$ (Fígura 15.14) y V_1, V_2 y V_3 son parámetros cuyos valores dependen de los tipos de átomos de i, j, k y l. Tripos, CHARMMm y DREIDING usan las siguientes formas más simples, que contienen solamente un parámetro: $\frac{1}{2}V_n[1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$, donde n da el número de mínimos contenidos en 360° del potencial de torsión, y ϕ_0 determina las posiciones de los mínimos. Por ejemplo, para $n = 3$ y $\phi_0 = 0$, tenemos un potencial con mínimos a 60°, 180° y 300°, como ocurre en el C_2H_6; con $n = 2$ y $\phi_0 = \pi$, obtenemos un potencial con mínimos en 0° y 180°, como en el C_2H_4.

El cambio de energía potencial cuando un grupo metilo se rota en relación al otro en el etano, se puede determinar experimentalmente por observación de transiciones entre los niveles de energía vibracional producidos por este potencial. En un campo de fuerzas MM, V_{tor} del etano es la suma de contribuciones $V_{\text{tor},ijkl}$ de nueve ángulos diedros, y un $V_{\text{tor},ijkl}$ no es determinable experimentalmente. Tomando las segundas derivadas de la energía electrónica del etano apropiadas e integrando el resultado, se pueden usar los cálculos ab initio para estimar $V_{\text{tor},ijkl}$. En la Figura 16.11a se muestra el resultado de un cálculo HF/6-31G*. Cuando se expresa como una serie de términos incluyendo $cosn\phi$, esta curva pasa a tener una contribución significativa solamente de los términos $cos\phi$, $cos2\phi$ y $cos3\phi$. Cuando se suman las contribuciones de los nueve ángulos diedros, la simetría del C_2H_4 hace que las contribuciones de los términos $cos\phi$ y $cos2\phi$ sumen cero, quedando solamente el término $cos3\phi$ (Figura 16.11b). Debido a la falta de datos experimentales suficientes, MM2 y MM3 toman V_1 y V_2 como cero para la torsión HCCH (donde C es un carbono saturado), pero MMFF94 usa resultados de cálculos de energía conformacional ab initio para ajustar valores no nulos para esas cantidades.

Usando valores positivos grandes para V_2 en (16.98), se puede provocar que la altura del $H_2C{=}CH_2$ gire fuera del plano.

Flexión fuera del plano. La molécula de ciclobutanona, $C_3H_6C{=}O$, contiene un oxígeno doblemente enlazado a uno de los carbonos de un anillo de cuatro miembros. El carbono del carbonilo y los tres átomos enlazados a él están ligados todos en el mismo plano. El ángulo de enlace CCC del grupo carbonilo está próximo a los 90°, y los ángulos de enlace CCO están próximos a $\frac{1}{2}(360° - 90°) = 135°$. Debido a que esos ángulos de 135° se desvían considerablemente de los ángulos de referencia de aproximadamente 120° en el carbono del carbonilo, los términos de flexión de enlace $V_{\text{flex},ijk}$ en el carbono del carbonilo harán que en la posición de equilibrio el átomo de oxígeno esté ligado por encima del plano de los carbonos del anillo, de forma que se producirán ángulos CCO de casi 120°. Para asegurar la planaridad de los tres átomos ligados al carbono del carbonilo (lo cual está favorecido por los enlaces pi entre C y O), se introduce en V un término de flexión fuera del plano (ffp) en cada carbono del carbonilo. Este término puede tener la forma $\frac{1}{2}k_{\text{ffp}}\chi^2_{\text{ffp}}$ donde χ_{ffp} es el ángulo entre el enlace CO y el plano del carbono del carbonilo y los dos



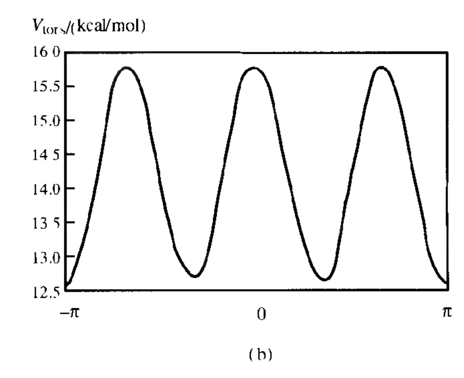


FIGURA 16.11 (a) Potencial de torsión HCCH del etano obtenido con cálculos HF/6-31G* con las distancias y ángulos de enlace fijos durante la torsión [U. Dinar y A.T. Hagler, *J. Comput. Chem.*, **11**, 1234 (1990)]. (b) Suma de los nueve potenciales de torsión HCCH de (a).

carbonos enlazados a él. (En la práctica real, o bien se incluye un término de flexión fuera del plano para cada uno de los tres átomos ligados al C del carbonilo, o bien se usa un término simple, donde se toma χ como la media de los ángulos fuera del plano para cada uno de los tres átomos enlazados al C del carbonilo.) Se usan términos similares de flexión fuera del plano para forzar la planaridad de los átomos de nitrógeno en las amidas. [La cuestión de la planaridad del grupo amida es complicada; *véase* T.A. Halgren, *J. Comput. Chem*, **17**, 553 (1996); G. Forgarasi y P.G. Szalay, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1400 (1997).] A menudo también se usa un término de flexión fuera del plano para un carbono doblemente enlazado a otro carbono, ya que esto permite que las frecuencias vibracionales se reproduzcan mejor.

En lugar de términos de flexión fuera del plano, algunos campos de fuerzas usan los impropiamente llamados términos de torsión, para llegar al mismo resultado.

Términos cruzados. Los términos cruzados V_{cruz} en (16.94) permiten interacciones entre los movimientos de tensión, flexión y torsión. Por ejemplo, si los enlaces C—O y O—H de un ángulo de enlace COH se estiran, aumenta la distancia entre los átomos finales del ángulo de enlace COH, lo cual hace más fácil doblar el ángulo COH. Del mismo modo, reduciendo el ángulo COH tienden a aumentar las longitudes O—H y C—H. Para permitir esta interacción, se puede añadir un término cruzado tensión-flexión con la forma $\frac{1}{2}k_{12}(\Delta l_1 + \Delta l_2)\Delta\theta$, donde Δl_1, Δl_2 y $\Delta\theta$ son las desviaciones de las longitudes de enlace y el ángulo de enlace con respecto a los valores de referencia.

Los términos cruzados usados más comúnmente son: tensión-flexión y tensión-tensión para dos enlaces al mismo átomo, y tensión-torsión, flexión-torsión y flexión-flexión para dos ángulos con un átomo central común. MM2 y MMFF94 solamente incluyen interacciones tensión-flexión. Los campos de fuerzas TRIPOS, AMBER, CHARMm, DREIDING y UFF no tienen términos cruzados. MM3 y MM4 incluyen términos tensión-flexión, flexión-flexión y tensión-torsión.

Interacción electrostática. El término electrostático V_{el} se toma comúnmente como la suma de interacciones electrostáticas incluyendo todos los pares de átomos excepto los pares 1,2 y 1,3: $V_{\text{el}} = \sum_{1,\geq 4} V_{\text{el},ij}$, donde los átomos i y j tienen una relación 1,4 o mayor. $V_{\text{el},ij}$ se calcula asignando cargas atómicas parciales Q_i a cada átomo, y usando la expresión de la energía potencial culombiana

$$V_{\text{el},ij} = \frac{Q_i Q_j}{\varepsilon_r R_{ij}} \tag{16.99}$$

donde ε_r es una constante dieléctrica. Para cálculos que modelan moléculas en fase gaseosa, ε_r tiene un valor típicamente incluido en el intervalo de 1 a 1.5. Una ε_r mayor que 1 permite tener en cuenta interacciones de apantallamiento debido a polarización de partes de una molécula entre los átomos i y j.

Se usan varios métodos para asignar las cargas atómicas parciales. MMFF94 supone que la polaridad de un tipo de enlace dado sea independiente de su entorno, y asigna cargas de acuerdo con $Q_i = Q_{i,\text{formal}} + \sum \omega_{\text{KI}}$, donde $Q_{i,\text{formal}}$ es la carga formal sobre el átomo i (obtenido a partir de la estructura de punto de Lewis, dividiendo los electrones en cada enlace por igual entre los átomos enlazados), ω_{KI} es un parámetro que representa la contribución de la carga al átomo i procedente del enlace entre los átomos i y k (de los tipos I y K), y la suma se extiende a todos los enlaces del átomo i. Nótese que $\omega_{\text{KI}} = -\omega_{\text{KI}}$. Algunos valores de ω_{KI} son: 0 para un enlace Csp^3, -0.138 para un enlace Csp^3–Csp^2. Los valores ω_{KI} se obtienen variándolos para hacer que MMFF94 dé un buen ajuste por mínimos cuadrado a los momentos dipolares HF/6-31G* de varios cientos de moléculas; se supone el valor cero para los enlaces de Csp^3–H. [Hay que tener en cuenta que MMFF94 substituye R_{ij} por $R_{ij} + 0.05$ Å.]

En AMBER, las cargas se obtienen usando cargas ajustadas a los potenciales electrostáticos HF/6-31G* (ESP; Sección 15.8) de moléculas relacionadas más pequeñas. Por ejemplo, para obtener las cargas sobre átomos de los restos de aminoácidos –NHCH(R)C(O)– de una proteina, se usan las cargas de los átomos correspondientes de la molécula $CH_3C(O)NHCH(R)C(O)NH_2$. De forma similar, para las cargas del DNA y RNA.

En OPLS, las cargas parciales se asignan a los átomos en una proteina basada en el tipo de átomo. Por ejemplo, todos los átomos de oxígeno en los grupos amida dan una carga parcial de -0.50, y todos los carbonos en los grupos amida dan una carga de $+0.50$.

Se usan otros esquemas, basados en la electronegatividad, para asignar las cargas; *véase* Leach, Sección 3.8.6; T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **17**, 520 (1996).

MM2 y MM3 no usan (16.99), sino que asignan un vector momento dipolar a cada enlace y calculan V_{el} como la suma de las energías potenciales de interacción entre los momentos de enlace. Cada momento dipolar de enlace está localizado en el centro del enlace y apunta según el enlace. Los valores para los momentos de enlace, de tipos de enlace concretos, se eligieron para ajustar momentos dipolares conocidos de moléculas pequeñas.

Algunos campos de fuerzas reducen $V_{\text{el},ij}$ de cada par de átomos 1,4 multiplicándolos por un factor de escala. Algunos factores de escala electrostáticos 1,4 son: 0.75 en MMFF94 y 0.5 en AMBER.

Interacciones de van der Waals. El término van der Waals en (16.94) se toma usualmente como la suma de interacciones que incluyen todas las interacciones posibles de pares de átomos 1,4, 1,5, 1,6, ...: $V_{\text{vdW}} = \sum_{1,\geq 4} V_{\text{vdW},ij}$, donde los átomos i y j están en una relación 1,4 o mayor. Las interacciones de van der Waals 1,2 y 1,3 y las interacciones electrostáticas se consideran incluidas implícitamente en los parámetros de tensión de enlace y de flexión de enlace. Cada término de van der Waals de un par $V_{\text{vdW},ij}$ es la suma de una atracción debida a fuerzas de dispersión de London y un término de repulsión debido, principalmente, a la repulsión de Pauli. Los campos de fuerzas de AMBER, CHARMM, DREIDING, UFF, y TRIPOS, toman $V_{\text{vdW},ij}$ como un potencial de Lennard-Jones 12-6 (Fígura 16.12 y Problema 16.42), que se puede escribir de dos formas equivalentes:

$$V_{\text{vdW},ij} = \varepsilon_{IJ}\left[\left(\frac{R^*_{IJ}}{R_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{R^*_{IJ}}{R_{ij}}\right)^{6}\right] = 4\varepsilon_{IJ}\left[\left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{IJ}}{R_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{16.100}$$

donde R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j, el parámetro de profundidad del pozo ε_{IJ} es el valor de $V_{\text{vdW},ij}$ en el mínimo de la curva de interacción, el parámetro R^*_{IJ} da el valor de R_{ij} en el

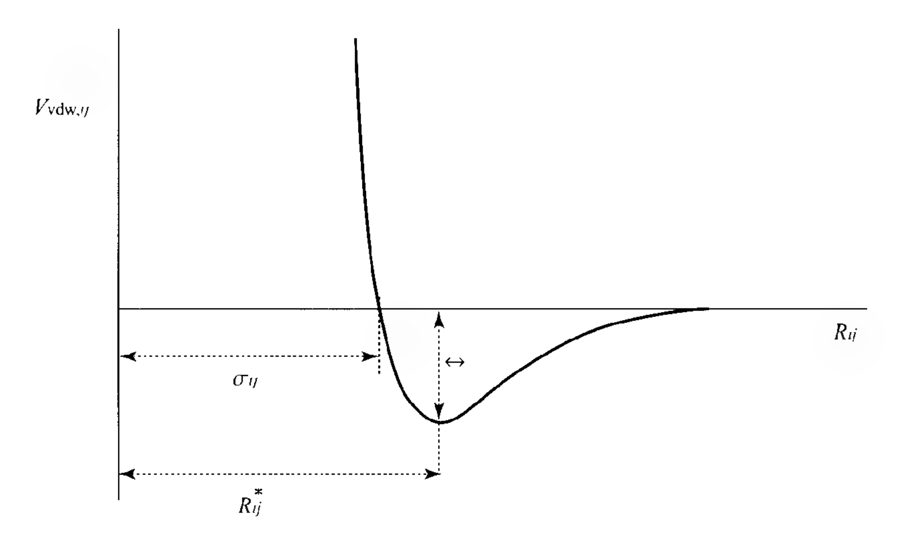


FIGURA 16.12 El potencial de Lennard-Jones en función de la distancia interatómica.

mínimo de $V_{vdW,ij}$, y el parámetro alternativo σ_{ij} es la distancia a la que $V_{vdW,ij}$ es cero. MM2 y MM3 usan una función con un término atractivo proporcional a R_{ij}^{-6} y un término repulsivo proporcional a $e^{-aR_{ij}}$, donde a es un parámetro. MMFF94 usa un potencial 14-7 amortiguado que se encontró que representaba las interacciones de van der Waals conocidas de átomos de gases raros con más precisión que las otras formas [T.A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7827 (1992)].

Para las interacciones 1,4, algunos campos de fuerzas multiplican $V_{vdW,ij}$ por un factor de escala que reduce su valor.

Por ejemplo, para $CF_3CF_2CF_3$, un campo de fuerzas de la mecánica molecular tiene 10 términos de tensión de enlace (8 para los enlaces C−F y 2 para los enlaces C−C), 18 términos de flexión de enlace [hay $\frac{1}{2}(4)3 = 6$ ángulos de enlace para cada C], 18 términos de torsión de enlace (9 en torno a cada enlace C−C), 27 términos de van der Waals (hay 18 interacciones 1,4 entre los átomos finales de los 18 ángulos diedros más 9 interacciones 1,5 entre un conjunto de fluoros CF_3 y el segundo conjunto), 27 términos electrostáticos, y cualquier otro término cruzado que incluyan los campos de fuerzas.

Cortes. Las interacciones electrostáticas y de van der Waals se denominan ***interacciones no enlazantes***, y consumen la mayor parte del tiempo necesario para calcular $V_{estérico}$ de una molécula muy grande. Para una molécula de 3000 átomos, V_{el} y V_{vdW} son cada uno de ellos la suma de en torno a $\frac{1}{2}(3000)(2990) \approx 4 \times 10^6$ términos. (El último factor se reduce admitiendo que se omitan las interacciones 1,2 y 1,3.) Para acelerar los cálculos MM para moléculas grandes (y los cálculos de dinámica molecular en sistemas que contienen muchas moléculas), muchos programas usan un ***corte***, significando que los términos $V_{el,ij}$ y $V_{vdW,ij}$ se omiten para parejas de átomos que están más separados que una distancia dada.

Las interacciones de van der Waals son proporcionales a $1/R_{ij}^6$ para grandes distancias, y son de corto alcance. Habitualmente se usaba una distancia de corte de van der Waals de 8 Å que se creía que producía poco error. Sin embargo, las simulaciones de dinámica molecular de alcanos líquidos usando el campo de fuerzas GROMOS demostraron que las entalpías de vaporización y las presiones de vapor cambiaban substancialmente cuando la distancia de corte de van der Waals se variaba en el intervalo de 8 a 14 Å , y, de esta forma, el radio de corte de van der Waals de 16 Å

es mucho más justificable que el tradicional de 8 Å [X. Daura et al., *J. Comput. Chem.*, **19**, 535 (1998)].

A menudo, se usa una distancia de corte de entre 10 y 15 Å. Sin embargo, las interacciones electrostáticas son de largo alcance; así, para ellos el uso de una distancia de corte no es justificable, y produce errores serios. En lugar de usar un corte, se pueden calcular las interacciones electrostáticas usando el método multipolo rápido (FMM; Sección 15.5), pero este método puede no ser más rápido que la suma directa de todas las parejas de interacciones cuando el sistema tiene menos de 3000 átomos. El *método multipolo adaptado a la estructura* (SAMM) [C. Niedermeier y P. Tavan, *J. Chem. Phys.*, **101**, 734 (1994)] consigue una evaluación más rápida de la energía electrostática que el FMM, sacrificando un poco la precisión. En SAMM, en lugar de usar la subdivisión fija del espacio que se usa en el método FMM, el espacio se divide en regiones que corresponden a varias características estructurales de la biomolécula bajo estudio, permitiendo, por tanto, que los desarrollos multipolares se trunquen para órdenes más bajos que en el método FMM. Para cálculos de dinámica molecular de biomoléculas, el método SAMM se ha combinado con el método de pasos de tiempo múltiple para dar lugar a FAMUSAMM (método multipolo adaptado a la estructura de pasos de tiempo múltiple rápido) [M. Eichinger et al., *J. Comput. Chem.*, **18**, 1729 (1997)]. En un método de paso de tiempo múltiple, las fuerzas entre los átomos distantes se tratan usando un paso de tiempo mayor que el usado para las fuerzas entre átomos cercanos (que varían más rápidamente).

Si un corte se aplica abruptamente a una distancia interatómica particular, esta discontinuidad puede causar problemas en la minimización de la energía y en los cálculos de dinámica molecular. Para evitar esto, se puede usar un corte que haga que las interacciones no enlazantes se hagan gradualmente cero para una distancia, digamos, de 1Å. Esto se hace usando lo que se llama una *función interruptor*

Enlace de hidrógeno. Para parejas de átomos que pueden tener enlace de hidrógeno entre ellos, cualquier campo de fuerzas modifica la interacción de van der Waals a una forma como $A/R^{12} - C/R^{10}$, pero muchos campos de fuerzas no contienen términos especiales para el enlace de hidrógeno, y recaen en los términos electrostáticos y de van der Waals para producir el enlace de hidrógeno.

Enlaces conjugados. Los enlaces conjugados requieren una consideración especial en la mecánica molecular. Consideremos, por ejemplo, CH_2 =CH–CH=CH_2. Los cuatro carbonos son del tipo sp^2. Por tanto, si la constante de fuerza de tensión y la longitud de referencia de cada enlace se asignan simplemente en base a los tipos de los dos átomos que forman el enlace, cada enlace carbono-carbono en el 1,3-butadieno tendrá la misma constante de tensión y longitud de referencia. Sin embargo, los enlaces central y final tienen realmente longitudes muy diferentes (1.46 y 1.34 Å). MMFF94 y Tripos hacen depender las longitudes de enlace de referencia y las constantes de fuerza de tensión no solamente de los tipos de átomos, sino también del orden de enlace en la estructura de Lewis. Para dos carbonos enlazados con sp^2, la longitud de referencia MMFF94 es 1.333 Åsi el enlace es un simple enlace, y 1.430 Å si es un doble enlace y la constante de tensión para el doble enlace es alrededor de dos veces la de un enlace simple. Algunos campos de fuerzas manejan este problema de una forma ligeramente diferente, que es equivalente al procedimiento del MMFF94. MM2, MM3 y MM4 usan el procedimiento más general de llevar a cabo un cálculo semiempírico pi-electrónico en la porción conjugada de una molécula para deducir los órdenes de enlace y usar estos órdenes para asignar longitudes de enlace de referencia y constantes de fuerza a los enlaces conjugados.

Parametrización. El procedimiento general para obtener los valores de los parámetros en un campo de fuerzas es usar la información experimental o teórica ab initio para elegir un conjunto

inicial de valores de los parámetros y, entonces, variar esos parámetros de forma que minimicen la desviaciones de las propiedades moleculares predichas por el campo de fuerzas con respecto a las propiedades experimentales o calculadas ab initio para un conjunto de moléculas seleccionadas, llamado ***conjunto de entrenamiento***. Las propiedades moleculares usadas en las parametrizaciones de los campos de fuerzas incluyen estructuras moleculares, diferencias de energía conformacional, frecuencias vibracionales, barreras de rotación interna, momentos dipolares e interacciones intermoleculares. Los primeros campos de fuerzas dependían, principalmente, de datos experimentales en el proceso de parametrización, pero conforme los cálculos ab initio han ido siendo cada vez más capaces de tratar con precisión las moléculas grandes, las propiedades calculadas ab initio se han ido usando cada vez más en la parametrización (ejemplos son MMFF94 y CFF93).

Se pueden tomar como estimaciones iniciales de longitudes l_{ij} y ángulos θ_{ij} de referencia, las típicas experimentales o las longitudes calculadas ab initio para un enlace IJ y un ángulo IJK. Esos valores iniciales se pueden refinar ajustándolos para minimizar los errores en las longitudes y ángulos de enlace predichos para el conjunto de moléculas de entrenamiento.

Las constantes de fuerza de flexión y tensión de enlace en moléculas poliatómicas no son cantidades observables experimentalmente, ya que las frecuencias vibracionales observadas están relacionadas por una vía complicada con tales constantes de fuerzas. Sin embargo, se puede escribir una expresión aproximada para la energía potencial vibracional molecular como una suma de términos cuadráticos que incluye la tensión de enlace, la flexión de ángulos de enlace independientes y la torsión que incluye ángulos diedros independientes, más varios términos cruzados. (Un *campo de fuerzas de valencia* como éste no es igual que un campo de fuerzas de mecánica molecular. En un campo de fuerzas MM, los ángulos de flexión de enlace y los ángulos diedros no son todos independientes entre sí y el campo de fuerzas de valencia omite las interacciones no enlazantes.) Usando un campo de fuerzas de valencia y combinando datos de frecuencias vibracionales de muchos compuestos orgánicos ignorados por el campo de fuerzas, Schachtschneider y Snyder obtuvieron las constantes de fuerza de tensión y flexión de enlace que son, aproximadamente, transferibles (*Burkert y Allinger*, páginas 20-21), y se pueden usar como estimaciones iniciales para estos parámetros. Una vía alternativa para obtener la estimación inicial de las constantes de fuerza es a partir de las segundas derivadas analíticas de las energías electrónicas moleculares ab initio. Las constantes de fuerza iniciales se pueden mejorar ajustando sus valores para minimizar los errores en las frecuencias vibracionales predichas por el campo de fuerzas.

Una estimación inicial de V_3 para HCCH (donde C es saturado) se puede obtener ajustando la barrera rotacional del C_2H_6. Entonces, se puede obtener V_3 para el CCCH ajustando la barrera del $CH_3CH_2CH_3$ y V_3 para el CCCC a partir de CH_3CH_2 CH_3CH_3 (suponiendo que V_1 y V_2 son cero). Para refinar V_3 y obtener V_1 y V_2, se pueden ajustar las diferencias de energía conformacional (experimental o ab initio) para un conjunto de moléculas de entrenamiento. Se puede ajustar V_2 para HC=CH a la barrera de rotación del C_2H_4.

Para los parámetros de van der Waals, se supone, usualmente, que los parámetros ε_{IJ} y R^*_{IJ} para la interacción entre tipos de átomos diferentes, se pueden calcular a partir de los parámetros ε_{II}, ε_{JJ} , R^*_{II} y R^*_{JJ} para interacciones iguales usando reglas de mezcla. Las reglas de mezcla más comunes son: $\varepsilon_{IJ} = (\varepsilon_{II}\varepsilon_{JJ})^{1/2}$, y $R^*_{IJ} = \frac{1}{2}(R^*_{II} + R^*_{JJ})$ o $R^*_{IJ} = (R^*_{II}R^*_{JJ})^{1/2}$. MMFF94 usa reglas de mezcla más elaboradas, que se obtienen examinando los datos de interacción conocidos de gases raros.

Las energías de sublimación de compuestos moleculares dependen de las interacciones de van der Waals, y los datos de éstas energías de sublimación se han usado para deducir los valores de los parámetros de van der Waals. Algunos campos de fuerzas (por ejemplo, AMBER94 y OPLS) ajustan los parámetros de van der Waals para dar buenos valores de propiedades tales como densidades y entalpías de vaporización obtenidas en simulaciones de Monte Carlo de compuestos líquidos.

Ya que todos los parámetros de un campo de fuerzas influyen en todas las propiedades moleculares calculadas, la parametrización es un proceso iterativo. Después de ajustar un subconjunto particular de parámetros para ajustar alguna propiedad molecular, los ajustes de parámetros previamente efectuados empeorarán cada vez más, de forma que hay que volver atrás y reajustar los parámetros previamente ajustados. Se mantienen las iteraciones hasta que no se obtiene ninguna mejora significativa.

Para usar el método de la mecánica molecular, se necesitan suficientes datos para parametrizar el campo de fuerzas. Esto hace que sea difícil la aplicación de la mecánica molecular a tipos nuevos de compuestos, pero los cálculos ab initio pueden ayudar en la parametrización.

Un campo de fuerzas empírico puede contener cientos o miles de parámetros. MMFF94 tiene aproximadamente los siguientes números de parámetros : 500 constantes de fuerza de tensión, 500 longitudes de enlace de referencia, 2300 constantes de fuerza de flexión, 2300 ángulos de enlace de referencia, 600 constantes de tensión-flexión, 100 constantes de fuerza fuera del plano, 2800 parámetros de torsión (de los cuales aproximadamente la mitad son cero, quedando en torno a 1400 no nulos), 400 parámetros de van der Waals y 600 parámetros de incremento de carga electrostática, para un total de alrededor de 9000 parámetros. En contraste, UFF, que tiene 126 tipos de átomos y puede tratar compuestos de todos los elementos, solamente contiene 800 parámetros. El número de parámetros se mantiene relativamente pequeño en UFF, mediante métodos tales como tomar los ángulos de enlace de referencia θ^0_{IJK} dependientes solamente del tipo de átomo del átomo central J, calcular las longitudes de enlace de referencia l^0_{IJ} como la suma de los radios de enlace de los tipos de átomos (más correcciones por los órdenes de enlace y por las diferencias de electronegatividad), calcular las constantes de fuerza de tensión mediante una regla empírica que los toma como funciones de l^0_{IJ} y los parámetros de carga efectiva para cada tipo de átomo, y así sucesivamente. Debido al número, relativamente pequeño, de parámetros, UFF no puede alcanzar la precisión de los campos de fuerza altamente parametrizados, (como MM3 o MMFF94), pero la pérdida de precisión se compensa con la amplia aplicabilidad del UFF.

Propiedades moleculares. ¿Qué propiedades moleculares se pueden calcular usando la mecánica molecular? Una optimización de la geometría en mecánica molecular parte de la geometría supuesta inicialmente y encuentra el mínimo de energía local más cercano, minimizando la energía estérica V de (16.94) usando uno de los métodos de la Sección 15.11. Debido a que (16.94) proporciona una expresión analítica para la energía, la primera y segunda derivadas de V se pueden evaluar analíticamente fácilmente, lo cual facilita la minimización de la energía. La minimización de V da lugar a la geometría de equilibrio predicha por MM para un confórmero particular. Se han construido muchos programas de mecánica molecular con métodos de búsqueda (Sección 15.12) que localizan muchos confórmeros de baja energía.

Debe resaltarse que el valor numérico de la energía estérica de equilibrio de un confórmero no tiene significado físico por sí mismo. El nivel cero de V corresponde a una molécula ficticia, en la cual todas las longitudes y ángulos de enlace tienen su valor de referencia y están ausentes las interacciones torsionales, de van der Waals y electrostáticas. Diferentes campos de fuerzas dan, típicamente, geometrías de equilibrio muy similares para un confórmero dado, pero dan energías estéricas muy diferentes para ese confórmero. Las energías estéricas dependen de cómo se ha construido y parametrizado el campo de fuerzas. En contraste, la energía electrónica (incluyendo la repulsión nuclear), obtenida mediante cálculos ab initio tiene el significado físico de ser, aproximadamente, la energía relativa a un sistema bien definido con todos los electrones y núcleos infinitamente separados unos de otros.

Lo que tiene significado físico en mecánica molecular es la diferencia de energía estérica (calculada usando el mismo campo de fuerzas) entre dos especies que tienen el mismo número y la misma clase de átomos y el mismo número y la misma clase de enlaces. Así, se pueden usar las

diferencias de energías estéricas para calcular diferencias significativas de energía entre: (a) diferentes confórmeros de la misma molécula [por ejemplo, los confórmeros anti y gauche del butano (Sección 15.11), o los confórmeros en silla y barco de ciclohexano]; (b) estereoisómeros diferentes de la molécula (por ejemplo, cis y trans 1,2 dicloroetileno); (c) especies que difieren en la rotación en torno al enlace (por ejemplo, el etano eclipsado y alternado); (d) diferentes geometrías de la misma molécula (por ejemplo, NH_3 planar y NH_3 piramidal); (e) dos moléculas separadas una de otra y el mismo par formando enlace de hidrógeno. Se pueden calcular energías de interacción intermolecular.

La diferencia entre las energías estéricas de equilibrio de la mecánica molecular de dos especies con el mismo número y clase de enlaces es una estimación de la diferencia entre las energías electrónicas de equilibrio de las dos especies. Se añadirán las correcciones para las diferencias de energía vibracional en el punto cero y las diferencias de energía termal con las diferencias de energía estérica, pero estas son, usualmente, pequeñas, y a menudo se omiten.

Una energía estérica de mecánica molecular se puede combinar con los parámetros de enlace empíricos para calcular los calores de formación en fase gaseosa $\Delta H^0_{f,298}$, como se verá más adelante en esta sección.

Pese a que los campos de fuerzas empíricos tratados en esta sección suponen una buena representación de las superficies de energía potencial en las regiones de los mínimos, no se pueden usar para calcular la superficie de energía potencial completa para una reacción química, ya que esos campos son incapaces de describir una ruptura del enlace.

Tomando $\sum_i Q_i \mathbf{r}_i$ [Ecuación (13.132)], donde la suma se extiende a todas las cargas atómicas parciales, se puede calcular el momento dipolar molecular para una conformación dada.

Evaluando las segundas derivadas parciales de V en un mínimo local, se puede usar el procedimiento de la Sección 15.13 para calcular las frecuencias vibracionales moleculares. Usando la estructura calculada y las frecuencias vibracionales, se puede estimar la entropía en fase gaseosa S^0_{298} (Sección 15.14).

Calores de formación. En mecánica molecular, el nivel cero de energía tiene todas las longitudes y ángulos de enlace en sus valores de referencia, y no hay interacciones electrostáticas, de van der Waals ni torsionales. En tal hipotético estado, se puede aproximar bien la energía de enlace molecular como la suma de las energías de enlace empíricas. Por tanto, la energía electrónica de equilibrio U_{eq} de una molécula, se puede obtener combinando la energía estérica en la geometría de equilibrio calculada en la mecánica molecular, $V_{estérico}$, con energías de enlace. Por ejemplo, para un hidrocarburo saturado con fórmula $C_{n_C}H_{n_H}$ (donde n_C y n_H son el número de átomos de C y de H), tenemos $U_{eq} = V_{estérico} - n_{CH}b_{CH} - n_{CC}b_{CC}$, donde n_{CH} y n_{CC} son los números de enlaces simples C−H y C−C en la molécula, b_{CH} y b_{CC} son las energías de enlace C−H y C−C (que por convención son positivas), y el nivel cero de energía se toma el que corresponde a los átomos separados (en fase gaseosa) C(g) y H(g) . En lo que tratamos a continuación, todas las energías se expresan en una base por mol.

Para la reacción de formación

$$n_C\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}n_H H_2(g) \rightarrow C_{n_C}H_{n_H}(g)$$

el cambio en la energía electrónica de equilibrio molar es $V_{estérico} - n_{CH}b_{CH} - n_{CC}b_{CC} - n_C U_C - \frac{1}{2}n_H U_{H_2}$, donde U_C y U_{H_2} son las energías electrónicas de equilibrio molar del grafito y $H_2(g)$ con respecto al mismo nivel cero de energía, como anteriormente. Si ignoramos temporalmente la energía vibracional del punto cero, podemos tomar este cambio en la energía electrónica de equilibrio, igual al cambio en la energía interna termodinámica del estado estándar para la reacción de formación en el cero absoluto:

$$\Delta U^{\circ}_{f,0} = V_{\text{estérico}} - n_{\text{CH}}b_{\text{CH}} - n_{\text{CC}}b_{\text{CC}} - n_{\text{C}}U_{\text{C}} - \tfrac{1}{2}n_{\text{H}}U_{\text{H}_2}$$

Para un hidrocarburo (acíclico o cíclico), no es difícil ver que los números de átomos de H y C están relacionados con los números de enlaces de C–H y C–C por

$$n_{\text{H}} = n_{\text{CH}} \quad \text{y} \quad n_{\text{C}} = \tfrac{1}{4}n_{\text{CH}} + \tfrac{1}{2}n_{\text{CC}}$$

A temperatura T, el cambio de energía translacional para la anterior reacción de formación es $\frac{3}{2}RT - \frac{1}{2}n_H(\frac{3}{2}RT)$, y el cambio en la energía rotacional es $\frac{3}{2}RT - \frac{1}{2}n_H RT$. La relación $\Delta H^0_f = \Delta U^0_f + \Delta(PV)^0 = \Delta U^0_f + \Delta n_g RT$ (donde Δn_g es el cambio en el número de moles de gas en la reacción de formación) da $\Delta H^0_f = \Delta U^0_f + (1 - \frac{1}{2}n_H)RT$. Combinando todas estas relaciones e ignorando, como hemos hecho hasta ahora, la contribución del cambio en la energía de vibración, tenemos para la entalpía estándar de formación a la temperatura T

$$\Delta H^{\circ}_{f,T} = V_{\text{estérico}} - n_{\text{CH}}b_{\text{CH}} - n_{\text{CC}}b_{\text{CC}} - (\tfrac{1}{4}n_{\text{CH}} + \tfrac{1}{2}n_{\text{CC}})U_{\text{C}}$$
$$-\tfrac{1}{2}n_{\text{CH}}U_{\text{H}_2} + 4RT - \tfrac{7}{4}n_{\text{CH}}RT$$
$$\Delta H^{\circ}_{f,T} = V_{\text{estérico}} - n_{\text{CH}}(b_{\text{CH}} + \tfrac{1}{4}U_{\text{C}} + \tfrac{1}{2}U_{\text{H}_2} + \tfrac{7}{4}RT) - n_{\text{CC}}(b_{\text{CC}} + \tfrac{1}{2}U_{\text{C}}) + 4RT$$

Definiendo $a_{\text{CH}} \equiv -(b_{\text{CH}} + \frac{1}{4}U_{\text{C}} + \frac{1}{2}U_{\text{H}_2} + \frac{7}{4}RT)$ y $a_{\text{CC}} \equiv -(b_{\text{CC}} + \frac{1}{2}U_{\text{C}})$, tenemos

$$\Delta H^{\circ}_{f,T} = V_{\text{estérico}} + n_{\text{CH}}a_{\text{CH}} + n_{\text{CC}}a_{\text{CC}} + 4RT \tag{16.101}$$

La Ecuación (16.101) se utiliza para determinar a_{CH} y a_{CC} mediante un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales de ΔH^0_f a 25°C de varios hidrocarburos en fase gaseosa. (Usualmente, $a_{\text{CH}} \approx -4\frac{1}{2}$ kcal/mol, y $a_{\text{CC}} \approx 2\frac{1}{2}$ kcal/mol.) Entonces, la Ecuación (16.101) se puede usar para obtener $\Delta H^0_{f,298}$ para cualquier hidrocarburo saturado a partir de su energía estérica calculada por mecánica molecular. Una deducción similar da una ecuación análoga para otros tipos de compuestos. Para llegar a (16.101) se ignoraron las contribuciones de la energía vibracional. Se supone que estas contribuciones están permitidas cuando a_{CC} y a_{CH} se ajustan a los datos de ΔH^0_f a 25°. Si hay más de una conformación poblada significativamente a 25°, se usa $\Delta H^0_f = \sum_i x_i \Delta H^0_{f,i}$, donde x_i es la fracción molar de la conformación i calculada usando las diferencias de entalpía y entropía entre conformaciones, y donde $\Delta H^0_{f,i}$ se calcula a partir de (16.101) para cada conformación. En la práctica, la precisión de (16.101) se mejora incluyendo varios términos de corrección; *véase* Problema 16.48.

Calidad. ¿Qué tal funciona la mecánica molecular? Cuando se aplica un campo de fuerzas bien parametrizado a compuestos similares a los usados en la parametrización, se pueden obtener resultados extremadamente buenos. Para compuestos orgánicos monofuncionales, MM3 da típicamente unos errores ΔH^0_f en fase gaseosa, que están entre 0 y 1 kcal/mol (que es de la misma magnitud que la de los errores experimentales de tales datos), da longitudes de enlace a 0.01 Å y ángulos de enlace a 2° de los valores experimentales, y, usualmente, predice correctamente el confórmero más estable.

Sin embargo, no se puede esperar una calidad tan buena cuando se aplica la mecánica molecular a amplias clases de compuestos. Para un campo de fuerzas con 60 tipos de átomos, el número de posibles tipos de ángulos diedros IJKL es aproximadamente $\frac{1}{2}(60)(45)(45)(60) \approx 3 \times 10^6$. Se usa el factor 45 en lugar de 60 debido a que algunos tipos de átomos (por ejemplo, halógenos, todos los tipos de H, o grupos carbonilo) solamente pueden aparecer como átomos terminales de un ángulo diedro molecular. Para cada uno de esos 3 millones de tipos de ángulos diedros, se necesitan los valores de V_1, V_2 y V_3. Ningún campo de fuerzas disponible tendrá parámetros para todos los ángulos diedros que podrían encontrarse, de forma que frecuentemente se encara el problema de

los parámetros que faltan. La mayor parte de los programas de mecánica molecular usan algún procedimiento para estimar un valor para cada uno de los parámetros que faltan. Si faltan los parámetros de torsión para el ángulo diedro IJKL, el programa podría usar los parámetros de torsión para un ángulo diedro del tipo IJKM, con un átomo tipo reemplazado por un tipo de átomo similar (por ejemplo, el enlace de hidrógeno para el O podría reemplazarse con el enlace de hidrógeno al C). Si esto falla para producir los parámetros de torsión, el programa podría usar un valor que es típico para la torsión en torno al enlace J–K, ignorando qué tipos de átomos están enlazados a J y K. Cuando tales parámetros estimados se usan en los cálculos de mecánica molecular, puede disminuir considerablemente la fiabilidad del resultado.

Corrientemente los campos de fuerzas para las proteinas contenían deficiencias significativas (*véase* la Sección 17.5).

Para más comparaciones de resultados, *véase* Capítulo 17.

Programas. El programa SPARTAN (Sección 15.15) puede hacer minimizaciones de energía MM con los campos de fuerzas MMFF y Tripos, y efectúa búsqueda conformacional. MacSPARTAN y PC SPARTAN pueden hacer minimizaciones de energía con el campo de fuerzas Tripos. HyperChem (Sección 15.15) contiene los campos de fuerzas MM+ (una extensión de MM2), AMBER, BIO+ (una versión de CHARMM) y OPLS, y puede efectuar minimización de energía, dinámica molecular y cálculos de Monte Carlo. CAChe (acreditando la química asistida por computador) WorkSystem (www.oxmol.com) es un programa de modelado molecular de Windows y Macintosh que incluye la mecánica molecular, que puede tratar compuestos de todos los elementos, y tiene un campo de fuerzas MM2 extendido. Alchemy 2000 (www.scivision.com) es un programa PC con el campo de fuerzas Tripos. PCModel (www.serenasift.com) es un programa Windows y Macintosh con el campo de fuerzas MMx, una versión revisada y extendida de MM2. MacroModel [F. Mohamadi et al., *J. Comput. Chem.*,**11**, 440 (1990); www.schrodinger.com] es un programa de estación de trabajo con el campo de fuerzas MM2*, MM3*, AMBER*, OPLSA* (el asterisco indica versiones modificadas de los programas sin asterisco), AMBER94 y MMFF. Cerius2 (www.msi.com) es un programa de estación de trabajo con los campos de fuerzas DREIDING, UFF y MMFF94. Discover (www.msi.com) es un programa de modelado para estación de trabajo (que es una parte del séquito de programas Insight), y contiene los campos de fuerzas CFF95 y otros. SYBYL (www.tripos.com) es una serie de programas de modelado molecular para estación de trabajo, con Tripos, MM3 y otros campos de fuerzas. QUANTA (www.camsoft.com/) es una colección de programas de modelado de estación de trabajo que incluye los campos de fuerza CHARMm y MMFF94. CAHRMM (yuri.harvard.edu/) es un programa de estación de trabajo con los campos de fuerzas CHARMM y MMFF94. CHEM3D (www.camsoft.com/) es un programa de modelado molecular PC (hay disponibles versiones Windows y Macintosh) con un campo de fuerzas que es una extensión de MM2; una versión de demostración libre Chem3D Net puede efectuar cálculos de mecánica molecular para moléculas con no más de seis átomos no hidrógenos. *Gaussian 98* puede efectuar cálculos MM con campos de fuerzas AMBER, DREIDING y UFF.

Referencias. La introducción de interfases gráficas de usuario ha dado lugar a un amplio uso y abuso de los programas de mecánica molecular. Para una visión de algunos errores que se cometen al aplicar la mecánica molecular, *véase* K. Lipkowitz, *J. Chem. Educ.*, **72**, 1070 (1995). Algunas referencias sobre la mecánica molecular son: *Leach*, Capítulo 3; *Burkert y Allinger*; A. K. Rappé y C.J. Casewit, *Molecular Mechanics Across Chemistry*, University Science Books, 1997. Para las aplicaciones de la mecánica molecular a los compuestos organometálicos, bioinorgánicos e inorgánicos, *véase*, C.R. Landis et al., en K.B. Lipkowitz y D. B. Boyd (eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 6, VCH, 1995, Capítulo 2; M. Zimmer, *Chem. Rev.*, **95**, 2629 (1995). Se puede obtener información acerca de la mecánica molecular y otro software de modelado molecular en la guía NIH del modelado molecular (cmm.info.nih.gov/modeling/gateway.html).

Métodos QM/MM. La mecánica molecular puede tratar moléculas muy grandes, pero no está bien adaptada para tratar las reacciones químicas. Los métodos mecanocuánticos (ab initio, funcional de la densidad y semiempíricos) pueden tratar las reacciones químicas, pero no están adaptados para tratar moléculas muy grandes. Para tratar las reacciones químicas en sistemas muy grandes, se debe usar una aproximación combinada de mecánica molecular/mecánica cuántica (QM/MM), usando la mecánica cuántica para tratar la parte del sistema más afectada por la reacción y la mecánica molecular para tratar el resto. Para una reacción en disolución, se tratan las moléculas de los solutos reactantes, usando QM y las moléculas del disolvente que las rodea usando MM. Para una reacción catalizada por enzimas, se trata el sitio activo del enzima y parte, o todas, las moléculas de substrato, usando QM, y el resto del enzima y las moléculas de agua que lo rodean usando MM. Para las reacciones catalizadas por enzimas, se deben tratar los enlaces covalentes que unen las regiones QM y MM; se han usado varios métodos para la región QM; por razones prácticas, métodos semiempíricos tales como AM1, PM3 y MNDO son los usados más a menudo. Para reacciones de enzimas, Warshel y sus colaboradores usan un método de enlace valencia empírico para la región QM [J. Aqvist y A. Warshel, *Chem. Rev.*, **93**, 2523 (1993)].

El Hamiltoniano efectivo para el sistema QM/MM se escribe como

$$\hat{H}_{\text{ef}} = \hat{H}_{\text{QM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}} + \hat{H}_{\text{MM}} \tag{16.102}$$

donde $\hat{H}_{QM}$ es el Hamiltoniano de la región mecanocuántica en el vacío, $\hat{H}_{\text{QM,MM}}$ es el Hamiltoniano para la interacción entre las regiones QM y MM, y $\hat{H}_{\text{MM}}$ se toma como igual a la energía estérica V_{MM} [Ecuación (16.94)] de la región MM. Si ψ_{QM} es la función de onda de la región QM, la energía E del sistema se toma como

$$E = \langle \psi_{\text{QM}} | \hat{H}_{\text{QM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}} | \psi_{\text{QM}} \rangle + V_{\text{MM}}$$

$\hat{H}_{\text{QM,MM}}$ se aproxima, a menudo, como las interacciones electrostáticas entre las cargas (electrones y núcleos) de la región QM y las cargas atómicas parciales de los átomos en la región MM, más las interacciones de van der Waals entre los átomos de la región QM y los átomos de la región MM:

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}} = -\sum_i \sum_M \frac{Q_M}{r_{i,M}} + \sum_\alpha \sum_M \frac{Z_\alpha Q_M}{R_{\alpha,M}} + \sum_\alpha \sum_M \varepsilon_{\alpha M} \left[\left(\frac{R^*_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R^*_{\alpha M}}{R_{\alpha M}} \right)^6 \right]$$

donde i y α denotan, respectivamente, los electrones y los núcleos de la región QM, y M denota un átomo con carga atómica parcial Q_{M} en la región MM. Para una configuración fija de los núcleos (aproximación de Born-Oppenheimer), todos los términos en $\hat{H}_{\text{QM,MM}}$ son constantes, excepto la primera doble suma. Resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica usando el Hamiltoniano $\hat{H}_{\text{ef}}$, la primera doble suma en $\hat{H}_{\text{QM,MM}}$ tiene el efecto de los núcleos extra con cargas Q_{M}. Esto produce integrales monoelectrónicas extra en la matriz de Fock. ψ_{QM} es una función de las coordenadas electrónicas de la región QM y tanto ψ_{QM} como E son funciones paramétricas de las coordenadas nucleares de la región QM y las coordenadas de los átomos en la región MM. Tomando el negativo de las derivadas parciales de E con respecto a las coordenadas nucleares, obtenemos las fuerzas necesarias para la simulación de dinámica molecular.

El método de ***pseudoenlace*** QM/MM [Y. Zhang, T.S. Lee y W, Yang, *J. Chem. Phys.*, **110**, 46 (1999)] divide una molécula grande en dos partes cortando un enlace covalente X−Y entre los átomos X e Y, y hace la parte QM del cálculo usando un método ab initio. Hagamos que el átomo X esté en la parte de la molécula que se trata por QM, y supongamos que Y es un átomo de carbono. La valencia libre creada al cortar el enlace queda "encapsulada" por el enlace simple del átomo X a un átomo de pseudocarbono con una valencia libre C_{ps}, que tiene siete electrones de valencia (de esta forma, solamente está a un electrón del octeto), una carga nuclear de siete, y no

tiene electrones de core. El efecto de los electrones de core se maneja usando un potencial de core efectivo (Sección 15.5). El pseudoenlace $X-C_{ps}$ mimetiza las propiedades del enlace X–Y. Los test de los cálculos QM efectuados con los métodos HF y DFT dieron buenos resultados.

Una discusión cuidadosa del método QM/MM se encuentra en J. Gao en K. Lipkowitz y D.B. Boyd (eds.). *Reviews in Computational Chemistry*, vol.7, VCH, 1996, Capítulo 3.

16.7 TRATAMIENTOS EMPÍRICOS Y SEMIEMPÍRICOS DE LOS EFECTOS DEL DISOLVENTE

Métodos del disolvente explícito y del disolvente continuo. Los tratamientos teóricos de la solvatación se pueden categorizar bien como aproximaciones del disolvente explícito, en las cuales se incluyen explícitamente muchas moléculas individuales de disolvente, bien como métodos del disolvente continuo, donde las moléculas de disolvente se reemplazan por un dieléctrico *continuo* (Sección 15.22).

En un tratamiento del disolvente explícito, se aplica la dinámica molecular o el método del Monte Carlo Metropolis (Secciones 15.12 y 16.6) a un sistema de una molécula de soluto (o moléculas si se estudia una reacción química) rodeada por cientos o miles de moléculas de disolvente, y, mediante un adecuado promedio, se obtienen las propiedades termodinámicas o cinéticas. Las moléculas de disolvente se tratan usando un campo de fuerzas empírico. Algunos de los modelos usados para representar las moléculas de agua se discuten en *Leach*, Sección 3.13. Las moléculas de soluto se puede modelar usando la mecánica molecular o la mecánica cuántica semiempírica (el método QM/MM de la Sección 16.6).

Los métodos del disolvente continuo se pueden categorizar como clásicos o como mecanocuánticos.

Métodos del disolvente continuo clásicos. El método más simple y tosco del disolvente continuo es el modelo del ***área de superficie accesible al disolvente*** (SASA), que supone que la energía libre estándar de solvatación ΔG^0_{solv} se puede expresar como

$$\Delta G^{\text{o}}_{\text{solv}} = \sum_i \sigma_i A_i \tag{16.103}$$

Recuérdese (Sección 15.8) que la superficie de van der Waals de una molécula es la superficie exterior formada por intersección de las esferas atómicas con radios de van der Waals. La ***superficie accesible al disolvente*** es la superficie más exterior trazada a través de los centros de las moléculas esféricas del soluto, como enrrollando a la superficie molecular de van der Waals. Para el H_2O se usa, tradicionalmente, una esfera de radio 1.4 Å en (16.103). A_i es el ***área de la superficie accesible al disolvente*** del átomo i o grupo i (dependiendo de qué aproximación se use, basada en el átomo o basada en el grupo). La suma se extiende a todos los átomos (o grupos) de la molécula. A_i es la porción del área de la superficie de una esfera centrada en el átomo i y que tiene de radio $r_i + r_{\text{disolvente}}$ (donde estas cantidades son los radios de van der Waals del átomo i y el radio del disolvente molecular), que no está contenido en ninguna de las correspondientes esferas centradas en los otros átomos de la molécula. Las σ_i son parámetros empíricos llamados ***tensiones superficiales atómicas*** o ***parámetros de solvatación atómicos***. Tienen las mismas dimensiones que la tensión supercicial, pero no son tensiones superficiales macroscópicas. Las σ_i se obtienen ajustando los datos conocidos de ΔG^0_{solv} para el disolvente bajo estudio. El método SASA es especialmente útil para una estimación rápida de ΔG^0_{solv} de biopolímeros.

Un método relacionado, pero más eleborado que el modelo SASA, es el método SM5.0R [G.D. Hawkins, C. J. Cramer y D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7147 (1997); Hawkins et al., *J. Org. Chem.*, **63**, 4305 (1998)]. Aquí se usa (16.103), pero A_i se toma como el área de la superficie

de van der Waals expuesta por el átomo i (en lugar de la SASA de i), y σ_i, en lugar de ser una constante para un átomo dado en un disolvente dado, tiene la forma de $\sigma_i = \sigma_i^{(0)} + \sum_{j\neq i} \sigma_{ij} f(R_{ij})$. Aquí, la suma se extiende a todos los átomos de la molécula de soluto, excepto al átomo i; $\sigma_i^{(0)}$ y σ_{ij} son parámetros cuyos valores dependen de la naturaleza de los átomos i y j, y $f(R_{ij})$ es función de la distancia R_{ij} entre los átomos i y j. La función f contiene parámetros, y está definida como cero para todas las distancias mayores que una cierta distancia de corte. La inclusión de las sumas permite que σ_i se vea afectada por el entorno del átomo i en la molécula. El método contiene en torno a 40 parámetros para el agua como disolvente, y se ha parametrizado para compuestos de H, C, N, O, S, F, Cl, Br y I en agua y en disolventes orgánicos.

Más que desarrollar un conjunto separado de valores de parámetros para cada disolvente orgánico, SM0.5R toma cada coeficiente de tensión superficial $\sigma_i^{(0)}$ y σ_{ij} dependiendo de ciertas propiedades del disolvente, tales como su índice de refracción, tensión superficial y fracción de átomos no hidrógenos en la molécula de disolvente que son carbonos aromáticos; también depende de parámetros, muchos de cuyos valores dependen de la naturaleza del átomo i o átomos i y j (cuando hay H, C, N, ...), pero son los mismos para todos los disolventes orgánicos. Los valores de los parámetros se ajustan usando un conjunto de entrenamiento de 1836 valores de ΔG^0_{doli} para 227 solutos sin carga en 90 disolventes orgánicos.

La geometría molecular usada para calcular R_{ij} es la de la molécula de soluto en fase gaseosa. Los test de cálculos en solutos pequeños sin carga en agua usando geometrías AM1 dieron excelentes resultados, pero la calidad no fue tan buena para solutos cargados. El método SM5.0R es útil para estimaciones rápidas de moléculas grandes. [El SM5 establece que el modelo de solvatación es la versión 5; la R indica que se emplean las geometrías rígidas (esto es, fase gaseosa en lugar de fase disolución); el 0 indica que no se hace uso de cargas atómicas.]

Otro método clásico para estimar ΔG^0_{solv} es el método del ***área superficial de Born generalizada*** (GB/SA) de Still y colaboradores [W.C. Still et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6127 (1990); D. Qiu et al., *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3005 (1997)]. En 1920, Born demostró que cuando la carga Q distribuida sobre la superficie de una esfera conductora de radio a, se transfiere desde el vacío al medio dieléctrico con constante dieléctrica ϵ, el cambio de energía libre es $\Delta G = -\frac{1}{2}(1-1/\epsilon)Q^2/a$. Ahora imaginemos un sistema de varias esferas cargadas, con cargas Q_i y radio a_i, siendo R_{ij} la distancia entre las esferas i y j. Si tal sistema se transfiere desde el vacío al medio de constante dieléctrica ϵ, el cambio de energía libre se puede aproximar sumando la expresión de Born $-\sum_i \frac{1}{2}(1-1/\varepsilon)Q_i^2/a_i$ al cambio de energía potencial electrostática de intercambio $\sum_{j>i}\sum_i Q_iQ_j/\varepsilon R_{ij} - \sum_{j>i}\sum_i Q_iQ_j/R_{ij}$ para obtener

$$\Delta G \approx -\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\sum_{j>i}\sum_{i}\frac{Q_iQ_j}{R_{ij}} - \frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\sum_{i}\frac{Q_i^2}{a_i} \tag{16.104}$$

una ecuación a veces llamada la *ecuación de Born generalizada*. Si modelamos una molécula de soluto como un conjunto de esferas solapándose, con cargas Q_i (donde Q_i es la carga atómica parcial) y radio a_i, entonces la ecuación de Born generalizada da una aproximación a la contribución electrostática $\Delta G^0_{\text{solv,el}}$ (Sección 15.22) a la energía libre de solvatación. Sin embargo, este método sobreestima las interacciones entre el disolvente y las cargas enterradas en el interior de la molécula de soluto. En lugar de esto, Still y colaboradores propusieron reemplazar (16.104) por

$$\Delta G^{\text{o}}_{\text{solv,el}} = -\frac{1}{2}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\sum_{i}\sum_{j}\frac{Q_iQ_j}{[R_{ij}^2 + a_ia_je^{-R_{ij}^2/4a_ia_j}]^{1/2}} \tag{16.105}$$

donde la suma se extiende a todos los átomos de la molécula. Para dos cargas, esta expresión se reduce a la ecuación de Born cuando $R_{ij} = 0$, y da un resultado muy próximo al de Onsager para un dipolo en una esfera (Sección 15.22) cuando $R_{ij} \ll a_ia_j$, y un resultado próximo a la suma

del de Born más la energía potencial de intercambio cuando $R_{ij} \gg a_i a_j$. Las cargas atómicas parciales Q_i que se usan en (16.105) se pueden obtener por cualquiera de los métodos habituales usados en mecánica molecular, pero los mejores resultados se obtienen usando las cargas ajustadas a los potenciales electrostáticos moleculares o las cargas OPLS, que se deducen de las simulaciones de líquidos. Los radios atómicos de Born, a_i, se calculan mediante un complicado procedimiento [*véase* Leach, Sección 9.9.2; D. Qiu et al., *J. Phys. Chem.*, **101**, 3005 (1997)]. El término "radio de Born" para a_i es engañoso, porque a_i en (16.105) es una especie de distancia media desde la carga atómica Q_i al continuo dieléctrico que rodea a las moléculas de soluto.

Still y sus colaboradores modelaron la cavitación y las contribuciones de van der Waals a ΔG^0_{solv} por

$$\Delta G^{\circ}_{\text{cav}} + \Delta G^{\circ}_{\text{vdW}} = \sum_k \sigma_k A_k \qquad (16.106)$$

donde la suma se extiende a todos los átomos de la molécula de soluto, A_k es el área de la superficie accesible al disolvente para el átomo k, y el parámetro σ_k se toma como 10 cal/(molÅ^2) para S y para átomos de carbono sp^3, como 7 cal/(mol Å^2) para P y átomos de C sp^2 y sp, y como 0 para átomos de O y N. En (16.106), se usa una aproximación de átomos unidos (Sección 16.6) para los hidrógenos, de forma que no hay σ_k para el H.

Las suma de (16.105) y (16.106) da la expresión GB/SA para ΔG^0_{solv}. La expresión GB/SA en realidad se deriva analíticamente, facilitando su uso en la minimización de energía de la mecánica molecular (se obtiene la geometría que minimiza la suma de la energía estérica y ΔG^0_{solv}) y en las simulaciones de dinámica molecular y Monte Carlo Metropolis, con inclusión de los efectos del disolvente. El método GB/SA está disponible en el programa MacroModel (Sección 16.6).

Modelos de solvatación del continuo mecanocántico En la Sección 15.22 se han discutido varios modelos de solvatación del continuo ab initio. Se calcula $\Delta G^0_{\text{solv,el}}$ por métodos SCRF tales como dipolo en una esfera, desarrollo multipolar o los métodos PCM que utilizan métodos semiempíricos tales como AM1 o PM3, en lugar de un método de estructura electrónica ab initio. Así, el programa MOPAC-93 implementa el cálculo PCM de efectos del disolvente con métodos semiempíricos, y el programa AMPAC 6.0 implementa el método COSMO.

Cramer, Truhlar y sus colaboradores desarrollaron una serie de modelos de solvatación del continuo semiempíricos SMx, donde SM significa modelo de solvatación, y x = 1, 2, 3, 4, 5 es el número de la versión. Los métodos SMx son versiones mecanocuánticas del método GB/SA de Still, y se han parametrizado para usarlos con los métodos AM1 y PM3. En SMx, la energía de solvatación se escribe como

$$\Delta G^{\circ}_{\text{solv}} = \Delta E_{\text{EN}} + G_{\text{P}} + G^{\circ}_{\text{CDS}} \qquad (16.107)$$

En esta ecuación, el término electrónico y nuclear ΔE_{EN} es el cambio en la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear de una molécula de soluto cuando pasa de la fase gas a disolución; ΔE_{EN} corresponde a $\langle \psi^{(f)} | \hat{H}^0 | \psi^{(f)} \rangle - \langle \psi^{(0)} | \hat{H}^{(0)} | \psi^{(0)} \rangle$ en la Ecuación (15.146). La contribución de polarización G_{P} es el cambio de energía libre debido a las interacciones electrostáticas entre soluto y disolvente, incluyendo la polarización del disolvente. G_{P} corresponde a $\langle \psi^{(f)} | V^{\text{int}} | \psi^{(f)} \rangle + E_{\text{pol}}$ de la Sección 15.22. La suma $\Delta_{\text{EN}} + G_{\text{P}}$ es igual a$\Delta G^0_{\text{solv,el}}$ de (15.146). El término de disposición-disolvente-dispersión-cavitación ΔG^0_{CDS} es el cambio de energía libre debido a la creación de la cavidad en torno a la molécula de soluto, a las interacciones de dispersión entre las moléculas de soluto y de disolvente, y a cambios estructurales en el disolvente, debidos a cosas tales como el enlace de hidrógeno soluto-disolvente. Otras contribuciones son pequeñas y, en consecuencia, se desprecian.

La series de modelos SM5 [G.D.Hawkins, C.J. Cramer y D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19824 (1996), y referencias citadas] se han parametrizado para compuestos que contienen H, C, N, O, F, S, Cl, Br y I. En SM5, la contribución de polarización G_{P} se iguala a la expresión de Still (16.105), excepto en que el 4 de la exponencial se reemplaza por 4.2, cuando los dos átomos i y j son C y H. Los radios de Born a_i se calculan usando el procedimiento de Still o un procedimiento más rápido, llamado desapantallamiento de pares (PD), que es una aproximación al procedimiento de Still [Hawkins et al., *J. Phys. Chem.*, **100**, 19284 (1996)].

En la versión SM5.2PD, las cargas atómicas parciales se toman como las cargas netas del análisis de población de Mulliken (Sección 15.7), que están dadas por $C_{\mathrm{B}} - \sum_r P_{rr}$, donde C_{B} es la carga del core del átomo B, la suma se extiende a todos los OA de valencia centrados en B, y P_{rr} es un elemento de la matriz densidad [Ecuación (13.165)]. El modelo SM5 efectúa un cálculo AM1 o PM3 SCF para minimizar la suma de la energía electrónica molecular incluyendo la repulsión nuclear y G_{P}. Debido a que G_{P} se incluye en la cantidad a minimizar, se deben modificar los elementos matriz de Fock (13.164) añadiendo un término que está muy relacionado con G_{P} y que contiene las cargar parciales atómicas Q_i que intervienen en G_{P} en (16.105). Para hacer un cálculo SCF, se parte de una elección para los elementos de la matriz densidad P_{rs}, los cuales se usan para calcular las estimaciones iniciales de las cargas atómicas Q_i, y se usan las Q_i y P_{rs} iniciales para calcular las estimaciones iniciales de los elementos matriz de Fock. La solución de las ecuaciones de Fock-Roothaan permite, entonces, obtener unos elementos matriz densidad mejorados, que se usan para comenzar otro ciclo de cálculo. El cálculo finaliza cuando se alcanza la autoconsistencia.

Las versiones SM5.4 y SM5.4PD usan cargas mejoradas (llamadas cargas de clase IV) en lugar de las cargas de Mulliken (llamadas cargas de clase II) usadas en SM5.2PD. Las cargas de clase IV se obtienen como sigue. Para un conjunto de moléculas de entrenamiento, con momentos dipolares conocidos, se calculan las cargas de Mulliken Q_i usando los métodos AM1 o PM3, y se escribe $Q_{i,\mathrm{IV}} = g(Q_i)$, donde g es una cierta función que contiene parámetros y que traza las cargas de Mulliken con cargas de clase IV. Se varían los parámetros de g, de forma que los momentos dipolares moleculares calculados a partir de las cargas de clase IV den un buen ajuste a los momentos dipolares conocidos. Una vez que se han determinado los parámetros de g, se pueden usar para calcular para cualquier molécula las cargas de clase IV a partir de las cargas de Mulliken.

El modelo SM5 calcula $G^{\mathrm{o}}_{\mathrm{CDS}}$ usando la aproximación SASA:

$$G^{\mathrm{o}}_{\mathrm{CDS}} = \sum_k \sigma_k A_k$$

donde A_k es el área de la superficie accesible al disolvente del átomo k, y σ_k tiene una forma similar a la de σ_i en el modelo SM5.0R, discutido casi al comienzo de esta subsección.

Los modelos SMx están disponibles en el programa AMSOL (comp.chem.umn.edu/amsol/). Los programas SPARTAN, PC SPARTAN y MacSPARTAN tienen el modelo SM2 para disoluciones acuosas. SPARTAN y MacSPARTAN Pro tienen AM1-SM5.4 para disoluciones acuosas. El modelo SM5.0R está disponible en el programa OMNISOL (comp.chem.umn.edu/omnisol).

La calidad del modelo SM5 se discutió en la Sección 17.3.

COSMO-RS (COSMO para disolventes reales) es una extensión de COSMO (Sección 15.22) que va más allá de la aproximación del dieléctrico continuo [A. Klamt et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 5074 (1998)]. COSMO-RS no trata el disolvente como un dieléctrico continuo, pero trata las moléculas de soluto y de disolvente en pie de igualdad, y usa cavidades y cargas superficiales tanto para las moléculas de soluto como para las de disolvente. COSMO-RS tiene ocho parámetros generales más dos parámetros para cada elemento diferente, y no hace uso de parámetros específicos del disolvente. Así, para disoluciones que contienen compuestos de H, C, N, O y Cl, COSMO-RS tiene 18 parámetros, cuyos valores se eligieron ajustándolos a datos experimentales.

16.8 REACCIONES QUÍMICAS

Debido a las dificultades inherentes a los cálculos ab initio de superficies de energía potencial para reacciones, sería altamente deseable tener un método semiempírico que diera resultados fiables de PES de reacción. Los métodos MNDO, AM1 y PM3 se han aplicado ampliamente para calcular porciones relevantes de las PES para reacciones químicas (a menudo con inclusión de los efectos del disolvente) para elucidar los mecanismos de reacción y estructuras del estado de transición.

Un análisis de los resultados MNDO para 24 reacciones orgánicas simples, encontró que MNDO usualmente daba una estructura del estado de transición medianamente realista [S. Schröder y W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4422 (1985)], con desviaciones absolutas medias de los resultados OM SCF ab initio de 0.06 Å en longitudes de enlace, 8° en los ángulos de enlace, y $11\frac{1}{2}^{\circ}$ en los ángulos diedros. Sin embargo, las alturas de las barreras calculadas con MNDO no fueron precisas, con una desviación absoluta media de 22 kcal/mol de los resultados ab initio MP4 o MP3. Se sugirió que MNDO era adecuado "para un barrido inicial rápido de las superficies de potencial para estimar sus rasgos cualitativos, pero hay que tener en cuenta que algunas de esas características pueden cambiar a niveles elevados" (*Schröder y Thiel*, op. cit).

Algunos defectos de AM1 al estudiar las reacciones químicas se ven en O. N. Ventura y S. Fraga (ed.), *Computational Chemistry*, Parte B, Elsevier, 1992, páginas 605-607, donde se concluye que "no hay método semiempírico en el presente que se pueda usar fiablemente en todas las situaciones [para estudiar reacciones]".

Un método que mejora la precisión de una PES semiempírica para una reacción particular es el NDDO-SRP de Truhlar y sus colaboradores (NDDO con parámetros de reacción específicos; recuérdese que MNDO, AM1 y PM3 son todos métodos NDDO). Aquí, algunos de los parámetros del método AM1 se ajustan bien para reproducir datos experimentales, como cambios de energía de reacción, alturas de barreras y constantes de velocidad, o bien para reproducir un pequeño número de puntos de la PES calculados con un método ab initio que incluye la correlación. Véanse las referencias citadas en W. Thiel, *Adv. Chem. Phys.*, **93**, 731 (1996).

Pese a que los campos de fuerzas mencionados en la Sección 16.6 no se aplican a las reacciones de ruptura de enlaces, se pueden aplicar a reacciones que implican solamente un cambio en la conformación molecular. Se han hecho algunos intentos para desarrollar campos de fuerzas que describan la ruptura de enlaces; *véase* J. E. Eksterowicz y K. N. Houk, *Chem. Rev.*, **93**, 2439 (1993).

La teoría OM se ha usado para esbozar conclusiones cualitativas sobre el curso de las reacciones químicas. Las aplicaciones más fructíferas provienen de las ***reglas de Woodward-Hoffmann***, que predicen el camino preferido y la estereoquímica de muchas clases importantes de reacciones orgánicas. Como ejemplo de aplicación de estas reglas, consideremos la ciclación de un $s-cis$butadieno substituido a un ciclobuteno substituido. Hay dos posibles caminos estéricos que puede tomar la reacción, descritos como *conrotatorio* o *disrotatorio*, dependiendo de que los grupos terminales roten en el mismo o en sentido opuesto al que discurre la reacción. Nótese la diferencia en los productos en la Figura 16.13

Se observa que cuando la reacción se induce térmicamente, el proceso de ciclación del butadieno es conrotatorio, pero cuando la reacción se induce fotoquímicamente, el proceso es disrotatorio. La aproximación más simple que explica estos hechos parte de la suposición de que los cambios de energía durante la reacción se determinan primariamente por el cambio de energía del OM más alto ocupado (HOMO) de la molécula de $s-cis$butadieno substituido. Este es el OM π ϕ_2 de la Figura 16.1. La Figura 16.14 muestra que, para ϕ_2, un movimiento conrotatorio de los OA π de los carbonos 1 y 4 causa que el lóbulo positivo de $C_1 2p\pi$ se solape con el lóbulo positivo de $C_4 2p\pi$; este solapamiento da una interacción de enlace de esos OA, y da lugar a la formación del enlace $1-4$ σ del ciclobuteno. Por otra parte, un movimiento disrotatorio de esos dos OA

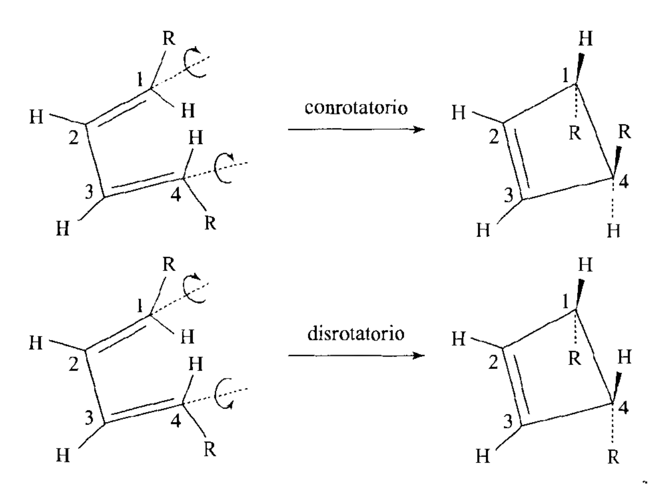


FIGURA 16.13 Ciclaciones conrotatoria y disrotatoria. Todos los átomos están situados en el mismo plano, excepto los que tienen lineas de trazos o enlaces pesados

causa solapamiento del lóbulo positivo de un OA π con el lóbulo negativo del otro OA π; esto da una interacción antienlazante. Así, esperamos que el proceso conrotatorio tenga una energía de activación más baja que el disrotatorio, y se preferirá a la disrotación. Como chequeo posterior, hacemos notar que el movimiento conrotatorio da lugar a una interacción antienlzante entre los OA π de los carbonos 1 y 4 en el OM π más bajo, ϕ_1; esto da lugar a que los OA de los carbonos 2 y 3 en ϕ_1 sean los que formen el enlace π 2-3 del ciclobuteno. (Nótese que si el butadieno es susbstituido menos simétricamente que en la Fígura 16.13, los movimientos conrotatorios a favor o en contra de las agujas del reloj dan lugar a una mezcla de los dos productos.)

Cuando la anterior reacción es inducida fotoquímicamente, un fotón absorbido excita un electrón del ϕ_2 al OM π ϕ_3 del butadieno (Fígura 16.1). El OM más alto ocupado es ahora ϕ_3, en el que los OA $2p\pi$ de los carbonos 1 y 4 tienen las mismas fases (en lugar de fases opuestas como en ϕ_2), y en el cual un movimiento disrotatorio produce solapamiento positivo entre éstos OA. Así, predecimos el cierre del anillo disrotatorio tal cómo se observa. El mismo razonamiento predice correctamente los cursos de otros cierres de anillos polienos (Problema 16.49).

Suponiendo que los reactantes y los productos no difieren grandemente en energía, una barrera

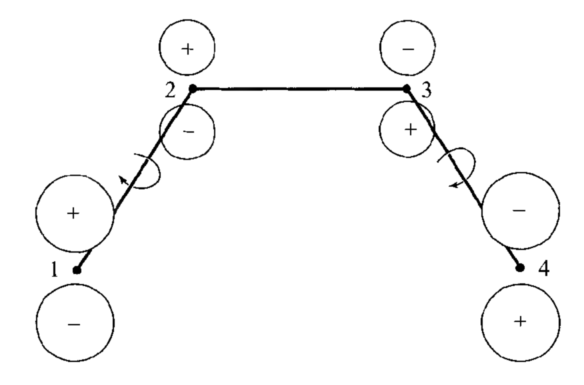


FIGURA 16.14 Fases relativas de los OA en el OM más alto ocupado del butadieno.

elevada para la reacción directa implica una elevada barrera para la reacción inversa (en la que el camino de reacción se atraviesa en dirección opuesta). Así, el razonamiento anterior también se aplica para detemrinar el curso de las reacciones inversas de apertura de anillos.

En lugar de considerar solamente los cambios de energía en el HOMO del butadieno, se puede usar una aproximación menos aproximada que vea los cambios de energía en todos los OM (ocupados y no ocupados) que están implicados en los enlaces que se rompen o forman, y que usa la simetría para correlacionar los OM de los reactantes con los OM de los productos; *véase*, Lowe, Sección 14.9.

Para más detalles sobre las reglas de Woodward-Hoffmann y sus aplicaciones a una amplia variedad de reacciones orgánicas, *véase*, R.B. Woodward y R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 781 (1969); *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970; R. E. Lehr y A. P. Marchand, *Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1972.

Pearson ha aplicado los conceptos de simetría orbital a reacciones inorgánicas. Cuando dos moléculas de reactantes se aproximan, los electrones comienzan a fluir del HOMO de una al OM más bajo sin ocupar (LUMO) de la otra. Estos dos OM se llaman ***orbitales frontera.*** Para una baja energía de activación, requerimos un solapamiento positivo entre estos dos OM.

Un ejemplo es la reacción $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$. Consideremos un mecanismo propuesto en el que las dos moléculas colisionan de costado para dar un estado de transición de cuatro centros. El HOMO del H_2 es el OM $\sigma_g 1s$; el LUMO del F_2 es el OM $\sigma_u^* 2p$ (Secciones 13.6 y 13.7). El flujo de electrones del $\sigma_g 1s$ del H_2 hacia el $\sigma_u^* 2p$ del F_2 dará lugar a la ruptura del enlace H−H y a la formación de dos enlaces H−F. Sin embargo, la Figura 16.15a muestra que estos dos OM no tienen un solapamiento positivo. Por tanto, el flujo de electrones del H_2 al F_2 está prohibido por la simetría. La Figura 16.15b muestra el HOMO del F_2 y el LUMO del H_2. Aquí hay un solapamiento positivo, pero el flujo de electrones al OM antienlazante π_g^* reforzaría, en lugar de debilitar, el enlace F−F. Concluimos que este mecanismo de una etapa bimolecular tiene una elevada energía de activación y no está favorecido. (El mismo razonamiento se aplica a la famosa reacción $H_2 + I_2$.)

Se pueden encontrar otras aplicaciones de la simetría orbital a las reacciones inorgánicas en R.G. Pearson, *Chem. Eng. News.*, Sept. 28, 1970), página 66; *Acc. Chem. Res.*, **4**, 152 (1971); *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8287 (1972); *Symmetry Rules for Chemical Reactions*, Wiley, New York, 1976.

La aproximación de los orbitales frontera falla a veces. Para una dura crítica de la teoría de los orbitales frontera, *véase*, M.L.S. Dewar, *TEOCHEM*, **59**, 301 (1989).

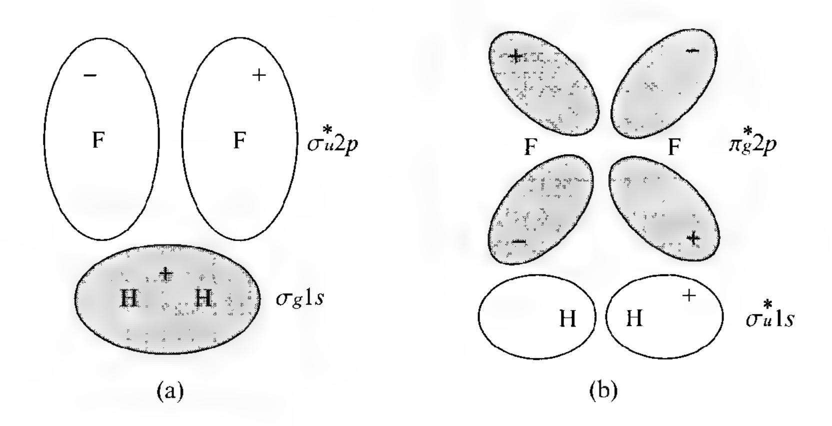


FIGURA 16.15 HOMO y LUMO para H_2 y F_2. Los OMJ ocupados están sombreados.

PROBLEMAS

16.1(a) Para los iones (16.12), escribir la estructura de resonancia EV equivalente con la carga sobre la mitad derecha del átomo N. (b) Aplicar el método OM EL a los iones (16.12). Suponer que todas las longitudes de enlace carbono-carbono y carbono-nitrógeno conjugados son 1.40 Å, como en el benceno, y añadir una longitud de enlace extra en cada extremo de la cadena conjugada. Use (16.8) para mostrar que la absorción electrónica de mayor longitud de onda se predice que aparece en $\lambda = (64.6\text{nm})(2k+4)^2/(2k+5)$. (c) Para los iones (16.12), las bandas de absorción electrónica observadas de mayor longitud de onda se dan a 224, 312.5, 416, 519, 625, 734.5 y 848 nm, para valores de k de cero a seis, respectivamente. Comparar esos valores con los dados por el método OM EL y calcular el porcentaje de error absoluto medio.

16.2 Use el método OM EL para realizar una estimación de la transición electrónica de mayor longitud de onda de los iones (a) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2^-$; (b) CH_2 $={-}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2^+$.

16.3 El modelo OM EL toma, usualmente, los electrones π de un polieno conjugado como moviéndose en una caja unidimensional. Una descripción mejor sería una caja tridimensional rectangular grande y estrecha. Responda a las siguientes preguntas para el modelo de caja tridimensional. (a) ¿Qué restricción se debe imponer a los números cuánticos de un orbital para dar la requerida simetría π? (b) Demuestre que este modelo todavía da la expresión (16.8) para la transición de mayor longitud de onda.

16.4 Aplique el modelo OM EL al benceno, resolviendo la ecuación de Schrödinger para una partícula confinada a moverse en un círculo. (Hay solamente una variable: el ángulo ϕ.) Esboce el patrón de las energías OM EL π-elecrónicas y compare con el método de Hückel. Tome un valor razonable para el radio y calcule la posición de la longitud de onda mayor del benceno; compare con el valor experimental de 204 nm.

16.5 Para el radical alilo $\cdot CH_2{-}CH{=}CH_2$, obtener (a) los OMH y energías ; (b) los órdenes de enlace móviles; (c) las cargas π-elecrónicas; (d) las valencias libres (Problema 16.23); (e) la energía de deslocalización.

16.6 Calcule las cantidades de los puntos (a) hasta (e) del Problema 16.5 para el catión y anión alilo: $[CH_2CHCH_2]^+$ y $[CH_2CHCH_2]$. ¿Qué ión se predice que es más estable?.

16.7 Para los polienos (16.9), las bandas de absorción electrónica de longitud de onda más larga observadas se sitúan en 162.5, 217, 268, 304, 334, 364, 390, 410 y 447 nm para k = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 9, respectivamente. (a) Compare estos valores con los dados por la ecuación OM EL (16.11) y calcule el porcentaje de error absoluto medio. (b) Hacer lo mismo usando la ecuación de Hückel (16.37).

16.8 Compruebe los coeficientes OMH del butadieno para ϕ_2, ϕ_3 y ϕ_4 en (16.33).

16.9 (a) Compruebe que los coeficientes OMH (16.36) satisfacen el conjunto de ecuaciones simultáneas OMH. [*Pista*: Use la identidad sen a + sen b = 2 sen $\frac{1}{2}(a + b)$ cos $\frac{1}{2}(a - b)$.] (b) Compruebe que los coeficientes (16.36) dan un OMH normalizado. Para evaluar la necesaria suma, exprese la función seno como exponenciales y use la fórmula para la suma de una serie geométrica.

16.10 Calcule los órdenes de enlace total OMH y las cargas π-elecrónicas para el estado excitado más bajo del butadieno.

16.11 Ya que solamente la topología de la estructura del carbono tiene significado en el método OMH, no es preciso usar la simetría total del $s - trans$butadieno para obtener la máxima simplificación posible en el método OMH; en lugar de ello, es suficiente usar solamente el eje C_2. (a) Escriba las dos posibles especies de simetría para el grupo $\mathcal{C}_2$. (c) Construya y resuelva las dos ecuaciones seculares de Hückel para el butadieno usando los orbitales de simetría de (b) como funciones de base.

16.12 Verifique que la construcción geométrica de la Figura 16.5 da las energías correctas OMH del polieno cíclico C_nH_n.

16.13 (a) Calcule la energía necesaria para comprimir tres enlaces simples carbono-carbono y estirar tres enlaces dobles carbono-carbono a la longitud del benceno 1.397 Å. Suponer una función de energía potencial del oscilador armónico para la tensión y compresión del enlace. Las longitudes de enlace típicas carbono-carbono simple y doble son 1.53 y 1.335 Å; las constantes de fuerza de tensión para los enlaces carbono-carbono simple y doble son 5 y 9.5 milidinas/Å. (b) Use los resultados de (a) para calcular un valor de β mejorado para el benceno a partir de los datos que siguen a la Ecuación (16.57).

16.14 Energías de enlace típicas en kcal/mol son 99 para C–H, 83 para C–C, y 146 para C=C. El calor de formación del benceno en fase gaseosa a partir de seis átomos de hidrógeno y seis de carbono es -1323 kcal/mol. Calcule la energía de deslocalización experimental del benceno usando esos datos, primero omitiendo la corección de energía de tensión y después incluyéndola. (Debido a que varían las energías de enlace de un compuesto a otro, este procedimiento es muy tosco.)

16.15 (a) Calcule las cantidades (a) hasta (e) del Problema 16.5 para el diradical trimetilenmetano $C(CH_2)_3$. (Los OM degenerados se pueden tomar como reales o como complejos, de forma similar a los OM degenerados del benceno.) (b) Hacer lo mismo que en (a) para el diradical propargilo HC=C=CH. Ahorre tiempo usando los resultados del Problema 16.5. Note que esta molécula lineal tiene dos conjuntos de OM π perpendiculares espacialmente.

16.16 Las energías de ionización de los primeros poliacenos son: 9.4 eV para el benceno, 8.3 eV para el naftaleno, 7.6 eV para el antraceno, y 7.0 eV para el tetraceno. Use estos datos para calcular los valores de α y β en el método OMH. Compare el resultado con el valor de β en (16.55). Prediga la energía de ionización del pentaceno. Los valores de x OMH para los OM ocupados más altos de esos poliacenos son -1.00, -0.618, -0.414, -0.295, y -0.220.

16.17 Los términos que incluyen α siempre se cancelan en los cálculos de la energía de deslocalización, de forma que Hess y Schaad midieron las energías relativas a α. Por tanto, en este problema se omite α. Los valores de $E_{\pi,b}$ de Hess-Schaad para los distintos tipos de enlaces conjugados son: 2.0000β para CH_2 =CH, 2.0699β para CH=CH, 2.0000β para CH_2 –C, 2.1083β para CH=C, 2.1716β para C=C, 0.4660β para CH–CH, 0.4362β para CH–C, y $0.4358\ \beta$ para C–C. (a) Verifique que para el 1,3-butadieno, $\sum_b n_b E_{\pi,b} = 4.466\beta$, que está muy cerca del valor E_π de Hückel 4.472β de (16.56). El método Hess-Schaad hace cero las energías de deslocalización de los polienos conjugados no cíclicos. (b) Verifique que para el benceno $\sum_b n_b E_{\pi,b} - 7.6077\beta$, y que REPE de Hess-Schaad para el benceno es $0.065\ |\beta|$. (c) Obtenga la energía de resonancia de Hess-Schaad y REPE para cada uno de los compuestos siguientes, y prediga cuándo será aromático, no aromático o antiaromático: ciclobutadieno; planar [8]anuleno; planar [18]anuleno; azuleno (Fígura 16.7); para los que los valores de x en (16.27) de los OM ocupados son: -2.3103, -1.6516, -1.3557, -0.8870 y -0.4773.

16.18 Estime la longitud de enlace carbono-carbono en (a) $C_5H_5^-$; (b) $C_7H_7^+$; (c) $C_8H_8^{2-}$.

16.19 (a) Construya y resuelva las ecuaciones seculares OMH del a_u, b_{2g} y b_{1g} para el naftaleno. (b) Obtenga los coeficientes del OMH del naftaleno más bajo.

16.20 Deduzca la Ecuación (16.64) para E_π. *Pista*: Comience con E_π como suma de las energías orbitales, y use $e_i - \langle\phi_i|\hat{H}^{\text{ef}}|\phi_i\rangle$.

16.21 (a) Para P_{rs} igual a 1 y a 3, compare las predicciones experimentales de los enlaces carbono-carbono sencillo y triple. (b) Mire (en una de las tabulaciones mencionadas en la Sección 16.3) los órdenes de enlace de Hückel del azuleno, y compare las longitudes de enlace predichas con los valores experimentales. [Los datos experimentales se pueden obtener en R.J. Buenker y S.D. Peyerimhoff, *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 37 (1969).]

16.22 Verifique que la expresión para E_π (16.64) vale para el 1,3-butadieno.

16.23 El *índice de valencia libre* F_r para el átomo de carbono r en un compuesto conjugado plano, se define como $F_r \equiv \sqrt{3} - \sum_s' p_{rs}$, donde la suma se extiende a los átomos enlazados al átomo r. [La cantidad $\sqrt{3}$ es el valor de $\sum_s' p_{rs}$ para el átomo central del diradical $C(CH_2)_3$, cuyo C central tiene el valor más grande posible para esta suma que cualquier carbono enlazado trigonalmente.] F_r es una medida de la potencia de enlace sin usar del átomo r, y se usa para estimar la susceptibilidad de que un átomo dado sea atacado por un radical libre sin carga. Calcule F_r para cada carbono del 1,3-butadieno y estableca qué carbono se predice que será atacado preferentemente por los radicales libres.

16.24 (a) Demuestre que las ecuaciones que satisfacen los coeficientes OMH de un hidrocarburo conjugado son $x_i c_{ri} + \sum_{s\ \succ r} c_{si} = 0, r = 1, \cdots, n_C$, donde las suma se extiende a todos los carbonos ligados al carbono r. (b) Si el hidrocarburo es alternante, podemos dividir los carbonos en dos conjuntos tales que los carbonos de una de las series estén enlazados solamente a carbonos de la otra serie. Verifique que para un hidrocarburo alternante, si reemplazamos x_i por $-x_i$ y multiplicamos los coeficientes de una de las series de carbonos por -1 en cada ecuación OMH de (a), obtenemos ecuaciones que se satisfacen. Por

tanto (suponiendo que $x_i \neq 0$), para cada OMH de un hidrocarburo alternante con $(\alpha - e_i)/\beta = x_i$, hay un OMH con $(\alpha - e_i)/\beta = -x_i$, cuyos coeficientes se obtienen multiplicando los coeficientes de una de las series de carbonos de primer OMH por -1.

16.25 (a) ¿Cuál es la energía de deslocalización OMH del ciclobutadieno? (b) Calcule los órdenes de enlace total OMH en el ciclobutadieno.

16.26 Demuestre que $\sum_r q_r = n_\pi$ en el método OMH.

16.27 Escriba el determinante secular OMH para cada una de las siguientes moléculas: (a) pirrol; (b) fenantreno; (c) furano.

16.28 Obtener las energías OMH para el ión polimetino (16.12) con $k = 0$. Use los promedios de los valores de (16.67); para simplificar el trabajo, use orbitales de simetría. ¿Qué valor de β se requiere para ajustar la transición de energia más baja observada?

16.29 (a) Demostrar que, con la inclusión del solapamiento entre los carbonos enlazados entre sí (el método de Wheland), la ecuación OMH para el benceno es como (16.38), excepto que cada x se reemplaza por w, donde $w \equiv (\alpha - e_i)/(\beta - Se_i)$. Por tanto, los valores de w son los mismos que los obtenidos para x omitiendo el solapamiento. Suponiendo que se usa un valor común para S para cualesquiera dos carbonos enlazados en una molécula, la misma situación vale para cualquier hidrocarburo plano conjugado. (b) Verifique que, con la inclusión del solapamiento, $e_i = \alpha - w\gamma/(1 - Sw)$, donde $\gamma \equiv \beta - S\alpha$. (c) Tomando S como 0.25, obtener los valores de Wheland e_i para el benceno en términos de α y γ. (d) Demostrar que el número de ondas predicho para la transición entre el OM π de Wheland más alto ocupado (OH) y el más bajo desocupado (LU), es

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\gamma}{hc} \frac{w_{\text{HO}} - w_{\text{LU}}}{1 + S^2 w_{\text{LU}} w_{\text{HO}} - S(w_{\text{LU}} + w_{\text{HO}})}$$

Explique por qué $w_{\text{LU}} = -w_{\text{HO}}$ para un hidrocarburo alternante, y use esta relación para demostrar que para un hidrocarburo alternante

$$1/\lambda = |\gamma| \Delta w / hc [1 - \tfrac{1}{4} S^2 (\Delta w)^2]$$

donde $\Delta w \equiv |w_{\text{HO}} - w_{\text{LU}}|$. Δw es idéntico al Δx calculado sin solapamiento; también, $S = 0.25$, y Δw vale típicamente en torno a 1 ó 2, de forma que $\frac{1}{4} S^2 (\Delta w)^2 << 1$. Por tanto, el valor $1/\lambda$ es casi el mismo que el calculado en la Ecuación (16.53) sin solapamiento, excepto que la constante de proporcionalidad empírica se interpreta como $|\gamma| = |\beta - S\alpha|$, en lugar de como $|\beta|$.

16.30 Verifique (16.75) para los elementos matriz F_π del PPP

16.31 Aplique el método de Hückel al H_2. Use $K = 1.75$; use la expresión (13.60) de S como una función de R; represente la energía del electrón de valencia como una función de R; compare el valor predicho de R_e con el valor experimental. (Para evitar resolver la ecuación secular, use orbitales de simetría.) Use 1.0 como exponente orbital total.

16.32 (a) Construya el determinante secular de Hückel extendido 8×8 para el metano para la configuración de equilibrio; no haga uso de los orbitales de simetría. Tome $K = 1.75$; use las reglas de Slater (Problema 15.79) para los exponentes orbitales; evalúe las integrales de solapamiento de la referencia del Problema 15.26. (b) Haga lo mismo que en (a), pero ahora use orbitales de simetría.

16.33 Sean los OA de valencia $r_{\text{A}}, s_{\text{A}}, t_{\text{B}}, u_{\text{B}}$, y v_{C} centrados sobre los diferentes átomos A,B y C de una molécula, siendo r_{A} y s_{A} diferentes OA. ¿Cuál de las siguientes integrales se desprecian en el método CNDO? ¿Cuáles se desprecian en el método INDO? ¿Cuáles se desprecian en el método MNDO? ¿Cuáles se desprecian en el método AM1? (a) $(r_{\text{A}}r_{\text{A}}|s_{\text{A}}s_{\text{A}})$; (b) $(r_{\text{A}}s_{\text{A}}|r_{\text{A}}s_{\text{A}})$; (c) $(r_{\text{A}}r_{\text{A}}|t_{\text{B}}t_{\text{B}})$; (d) $(r_{\text{A}}t_{\text{B}}|r_{\text{A}}t_{\text{B}})$; (e) $(r_{\text{A}}r_{\text{A}}|r_{\text{A}}t_{\text{B}})$; (f) $(r_{\text{A}}s_{\text{A}}|t_{\text{B}}u_{\text{B}})$; (g) $(r_A r_a|t_B v_C)$.

16.34 Las energías electrónicas de valencia AM1 de los átomos H y O son -11.396 eV y -316.100 eV, respectivamente. Para el H_2O en su geometría de equilibrio calculada por AM1, la energía electrónica de valencia AM1 (omitida la repulsión core-core) es -493.358 eV, y la energía de repulsión core-core AM1 es 144.796 eV. Para H(g) y O(g), los valores de $\Delta H^0_{f,298}$ son 52.102 y 59.559 kcal/mol, respectivamente. Obtener la predicción AM1 de $\Delta H^0_{f,298}$ del $H_2O(g)$. El valor experimental es -57.796 kcal/mol.

16.35 Para cada una de las siguientes moléculas, efectuar cálculos AM1 y PM3 para obtener la geometría predicha, el momento dipolar y $\Delta H^0_{f,298}$. Compare con los valores $\Delta H^0_{f,298}$ experimentales en las tablas termodinámicas. (a) $CH_3CH_2CH_3$; (b) H_2S; (c) benceno.

16.36 Calcule la barrera de rotación interna en el etano usando AM1 y PM3. Compare los resultados con el experimento y con los resultados HF/6-31G** (Problema 15.41).

16.37 Obtenga la geometría, momento dipolar y frecuencias vibracionales AM1 para el formaldehido. Compare los resultados con el experimento y con los resultados HF/3-21G y 6-31G** (Problema 15.39).

16.38 Obtenga las geometrías y momentos dipolares de los confórmeros gauche y anti del butano, y compare con los resultados HF/6-31G* (Problema 15.46). Obtenga también la diferencia de $\Delta H^0_{f,298}$ para esos confórmeros.

16.39 Obtenga las geometrías y momentos dipolares AM1 de los dos confórmeros del ácido fórmico y compare son los resultados HF (Problema 15.45). Obtener también la diferencia AM1 par $\Delta H^0_{f,298}$ para esos confórmeros.

16.40 Obtenga las geometrías AM1 del reactante, producto y estado de transición en la reacción HCN $\rightarrow$ HNC, y compare con HF/6-31G*

16.41 Obtenga el número de términos de tensión de enlace, términos de flexión de enlace, términos de torsión de enlace, términos de van der Waals y términos electrostáticos en un campo de fuerza para cada una de las siguientes moléculas: (a) CF_3OH; (b) CCl_3CCl_2OH.

16.42 La ecuación (16.100) para la interacción de van der Waals entre dos átomos tiene la forma $V = a/R^{12} - b/R^6$. (a) Si σ es el valor finito de R al que V es cero, demostrar que $V = b\sigma^6/R^{12} - b/R^6$. (b) Si R^* es el valor de R en el mínimo de V, demostrar que $R^* - 2^{1/6}\sigma$. (c) Si $\varepsilon - V(\infty) - V(R^*)$ es la profundidad del pozo de van der Waals, demostrar que $b = 4\sigma^6\varepsilon$. (d) Use esos resultados para demostrar que el V de van der Waals se puede escribir mediante una de las dos formas de (16.100).

16.43 Use cualquier programa de mecánica molecular disponible para calcular las geometrías de los dos confórmeros del HCOOH, y obtenga la diferencia de energía entre ellas. Omita las energías vibracionales del punto cero y las energías térmicas en éste y en los siguientes problemas MM.

16.44 Use un programa de mecánica molecular para calcular la barrera de rotación interna en el etano.

16.45 Use un programa de mecánica molecular para obtener las geometrías de las conformaciones gauche y anti del butano y la diferencia de energía entre ellas.

16.46 Use un programa de mecánica molecular para obtener las geometrías de los dos confórmeros del alcohol vinílico (CH_2CHOH)y la diferencia de energía entre ellos

16.47 Use un programa de mecánica molecular para obtener las geometrías y la diferencia entre (a) cis y trans 1,2-difluoretileno; (b) cis y trans 1,2-dicloroetileno; (c) cis y trans 1,2-diiodoetileno. Compare sus resultados con los datos disponibles en la literatura para el isómero más estable de cada par.

16.48 Los parámetros MM3 en kcal/mol que se usan con (16.101) para calcular los valores de $\Delta H^0_{f,298}$ de los hidrocarburos saturados son $a_{CH} = -4.590$ y $a_{CC} = 2.447$; además, se incluyen las siguientes correcciones (en kcal/mol): 1.045 para cada grupo CH_3, -2.627 para cada carbono enlazado a otros tres carbonos, -6.641 para cada carbono enlazado a otros cuatro carbonos, 0.42 para cada enlace (excepto $C{-}CH_3$) con una barrera de rotación baja, -1.780 para cada anillo de cuatro miembros, y -5.508 para cada anillo de cinco miembros. Dadas las siguientes energías estéricas MM3, calcule $\Delta H^0_{f,298}$ en fase gaseosa de cada compuesto, y compare con los valores experimentales dados entre paréntesis: (a) 2.05 kcal/mol para el propano (-24.82 kcal/mol); (b) 3.18 kcal/mol para el isobutano (-32.15 kcal/mol); (c) 32.63 kcal/mol para el ciclobutano (6.78 kcal/mol). (d) ¿Cuantas conformaciones deben considerarse cuando se calcula $\Delta H^0_{f,298}$ MM del butano?

16.49 Considere la reacción térmica 1,3,5-hexatrieno $\rightarrow$ 1,3-ciclohexadieno. (a) Use la simetría del HOMO del polieno para predecir si el camino de reacción es conrotatorio o disrotatorio. (Los OMH necesarios no se obtienen explícitamente; todo lo que se precisa son los signos de los OA del HOMO, y se pueden obtener haciendo notar que la forma nodal del OMH es la misma que la de los OM EL.) (b) Haga lo mismo que en (a) cuando la reacción ocurre fotoquícamente. (c) Establezca las reglas generales para la ciclación del polieno (16.9) con n_π electrones π.

16.50 Examine los orbitales frontera y decida cuál de las siguientes reacciones elementales tendrán alta o baja energía de activación para un camino de reacción de colisión lateral de cuatro centros: (a) $H_2+D_2 \rightarrow 2HD$; (b) $N_2+O_2 \rightarrow 2NO$; (c) $F_2 + Br_2 \rightarrow 2FBr$; (d) $H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$.

CAPÍTULO 17

Comparación de métodos

Este capítulo examina las precisiones de los métodos ab initio, funcional densidad, semiempíricos y de la mecánica molecular para calcular las propiedades moleculares del estado fundamental en moléculas de capa cerrada. Salvo que se establezca otra cosa, las comparaciones son para moléculas con átomos de la primera y segunda filas (H hasta Ar).

17.1 GEOMETRÍA MOLECULAR

Los cálculos ab initio HF/STO-3G dan predicciones bastante buenas de las distancias de enlace y muy buenas predicciones de los ángulos de enlace, pero ocasionalmente muestran errores en las longitudes de enlace muy grandes; por ejemplo, un error de 0.72 Å en la longitud de enlace del Na_2, y de 0.23 Å para el NaH. Las longitudes de enlace HF/STO-3G para moléculas con elementos solamente de la primera fila son más precisos que para moléculas con elementos de la segunda fila. Sucesivos aumentos de tamaño en la base a través de las series STO-3G, 3-21G, 3-21G$^{(*)}$ y 6-31G* usualmente dan mejor precisión para las longitudes de enlace. Un estudio (*Hehre* et al., Sección 6.2) dio los errores absolutos medios listados en la Tabla 17.1. (Las moléculas ***hipervalentes*** tienen una estructura de puntos de Lewis con más de ocho electrones en uno o más átomos.) Hehre *et al.* concluyeron que para las predicciones de la geometría HF, las bases "relativamente pequeñas 3-21G (3-21G$^{(*)}$ para moléculas que incorporen elementos de la segunda fila) parecen ser el método a elegir, debido a su amplia aplicabilidad a moléculas de tamaño moderado".

TABLA 17.1 Errores absolutos medios de las distancias de enlace (en Å) y ángulos[a]

	Distancias AH_n	Enlaces sencillos AB en H_mABH_n	Enlaces múltiples en H_mABH_n	Distancias AB de especies hipervalentes	Ángulos en H_mABH_n
HF/STO 3G	0.054	0.082	0.027		2.0°
HF/3-21G	0.016	0.067	0.017	0.125	1.7°
HF/3-21G$^{(*)}$	0.017	0.040	0.018	0.015	1.8°
HF/6-31G*	0.014	0.030	0.023	0.014	1.5°

[a] Datos de *Hehre* et al., Sec. 6.2.

[b] A y B no son átomos de hidrógeno.

Los ángulos diedros se calculan usualmente con razonable precisión por el método HF ab initio, pero el número de comparaciones con el experimento es pequeña (*véase* J.A. Pople en Schaefer, *Applications of Electronic Structure Theory*, páginas 11-12, 16-17). Las excepciones incluyen el H_2O_2, donde la base 3 21G predice un ángulo diedro de 180° comparado con el ángulo experimental de 112°, y el ciclobutano y ciclopentano, donde STO-3G subestima considerablemente la no planaridad. En estas tres moléculas, los cálculos HF/6-31G* predicen bien los ángulos conformacionales.

Las geometrías MP2/6-31G* son significativamente más precisas que las geometrías HF/6-31G*. Por ejemplo, los errores absolutos medios en una muestra de 73 longitudes de enlace en los compuestos H_mABH_n se reduce de 0.021 Å en HF/6-31G* a 0.013 Å en MP2/6-31G* (*Hehre* et al., páginas 156-161). Un estudio de 184 moléculas pequeñas examinó el efecto de varios métodos de correlación de core congelado, usando la base aug-cc-pVxZ, donde x = D,T y Q [D. Feller y K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, ***108***, 154 (1998)]. Los errores absolutos medios con la base aug-cc-pVTZ para longitudes AH, AB y ángulos HAH, fueron

	HF	MP2	MP4	CCSD	CCSD(T)
ΔAH/Å	0.014	0.011	0.007	0.009	0.009
ΔAB/Å	0.028	0.022	0.030	0.011	0.016
ΔHAH	1.6°	0.3°	0.3°	0.3°	0.4°

Los errores HF aumentan con el aumento del tamaño de la base para esas tres series. Los resultados MP4 para las longitudes AB fueron menos precisas que los resultados MP2.

Los cálculos del funcional de la densidad dan geometrías moleculares precisas con 6-31G* o bases mayores. (Como con otros métodos que incluyen la correlación, DFT no se haría con bases menores que 6-31G*.) Los errores absolutos medios en las longitudes y ángulos de enlace para una muestra de 108 moléculas que contienen de dos a ocho átomos son [A. C. Scheiner, J,Baker y J.W. Andzelm, *J. Comput. Chem.*, **18**, 775 (1997)]

HF/6-31G**	MP2/6-31G**	SVWN/6-31G**	BLYP/6-31G**	BPW91/6-31G**	B3PW91/6-31G**
0.021 Å	0.015 Å	0.016 Å	0.021 Å	0.017 Å	0.011 Å
1.3°	1.1°	1.1°	1.2°	1.2°	1.0°

El funcional híbrido B3PW91 dio los mejores resultados de los cuatro funcionales estudiados. Esos investigadores hicieron cálculos DFT con cinco bases diferentes, y encontraron que conforme el tamaño de la base crece, los errores en las geometrías DFT decrecen significativamente.

Un estudio de 11 ángulos diedros en compuestos orgánicos obtuvo los siguientes errores absolutos medios [A.St-Amant et al., *J. Comput. Chem.*, **16**, 1483 (1995)]: 3.8° para HF/6-31G*, 3.6° para MP2/6-31G*, y 3.4° para BP86 con una base que es TZP para no hidrógenos y DZP para hidrógenos.

Los métodos semiempíricos dan usualmente longitudes y ángulos de enlace satisfactorios, pero los resultados no son tan precisos como los resultados ab initio o DFT con una base de tamaño adecuado. Para compuestos que contienen H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br e I, los errores absolutos medios en 460 longitudes de enlace y 196 ángulos de enlace son [J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **12**, 320 (1991)]

	MNDO	AM1	PM3
longitudes	0.055 Å	0.051 Å	0.037 Å
ángulos	4.3°	3.8°	4.3°

Para 344 longitudes de enlace y 146 ángulos de enlace en compuestos de H, C, N, O, F, Cl, Br y I, los errores absolutos medios son [M.J.S. Dewar, C. Jie y J. Yu, *Tetrahedron*, **49**, 5003 (1993)]

	AM1	PM3	SAM1
longitudes	0.027 Å	0.022 Å	0.029 Å
ángulos	2.3°	2.8°	2.3°

MNDO, AM1 y PM3 no incluyen orbitales *d* y no son particularmente precisos para las geometrías de las moléculas con elementos de la segunda y posteriores filas. Por ejemplo, los errores absolutos medios en las longitudes de enlace de 68 compuestos conteniendo S, 31 conteniendo Br y 16 conteniendo I son [J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **12**, 320 (1991)]

	MNDO	AM1	PM3
S	0.109 Å	0.093 Å	0.057 Å
Br	0.085 Å	0.075 Å	0.092 Å
I	0.139 Å	0.119 Å	0.134 Å

MNDO/d incluye orbitales *d* y da mejor calidad para tales compuestos [W. Thiel y A. Voityuk, *J. Phys. Chem.* ,**100**, 616 (1996)].

La calidad de los métodos semiempíricos para los ángulos diedros no es satisfactoria. Para 16 ángulos diedros, los errores absolutos medios son de 21.6° para MNDO, 12.5° para AM1, y 14.9° para PM3 [J.J.P. Stewart,*J. Comput. Chem.*,**10**, 221 (1989)].

Los campos de fuerza de la mecánica molecular usualmente dan buenos resultados para geometrías para algunas moléculas para las que el campo se ha parametrizado de un modo adecuado. MMFF94 tiene desviaciones raiz cuadrática media (rms) de las geometrías MP2/7-31G* (que usualmente son precisas) de 0.006 Å para 4205 longitudes de enlace, de 1.2° para 7021 ángulos de enlace, y de 5.8° para 7974 ángulos diedros. (Para errores que siguen una distribución gausiana, el error es 1.25 veces el error absoluto medio.) Para una muestra de 30 compuestos orgánicos, los errores rms en longitudes y ángulos de enlace, para varios campos de fuerza, son [T.A. Halgren, *J. Comput. Chem.*,**17**, 553 (1996)]

	MMFF94	MM3	UFF	CHARMm
longitudes/Å	0.014(95)	0.010(94)	0.021(51)	0.016(44)
ángulos	1.2° (86)	1.2° (84)	2.5° (32)	3.1° (39)

donde entre paréntesis figura el número de longitudes o ángulos.

Para 76 compuestos orgánicos de tamaño medio, DREDING tiene errores rms de 0.035 Å en longitudes de enlace, 3.2° en ángulos de enlace, y 8.9° y en ángulos diedros [S.L. Mayo et al. ,*J. Phys. Chem.*, **94**, 8897 (1990)], y Tripos tuvo errores rms de 0.025 Å en longitudes de enlace, 2.5° en ángulos de enlace, y 9.5° en ángulos diedros [M. Clark y col., *J. Comput. Chem.*, **10**, 982 (1989)].

Estructuras del estado de transición. Las geometrías del estado de transición son, hasta ahora, experimentalmente inobservables. Para estados de transición que contienen un número limitado de átomos, se puede hacer una serie de cálculos ab initio en los que aumentan el tamaño de la base y el nivel de correlación. Si las geometrías obtenidas por esos cálculos parecen ser convergentes, se puede tener bastante confianza en que el cálculo ab initio del nivel más alto ha dado una geometría precisa del estado de transición Comparando la geometría ab initio del nivel más alto con las geometrías del estado de transición obtenidas por otros métodos, se puede juzgar el valor de esos métodos para encontrar las geometrías del estado de transición. El número de tales comparaciones efectuadas es limitado.

Pese a que las geometrías de equilibrio semiempíricas, ab initio y del funcional de la densidad de una molécula en el estado fundamental son, usualmente, muy similares (con diferencias de longitud de enlace de un método a otro usualmente no mayores de 0.03 Åpara la primera y segunda filas de átomos), a otras geometrías del estado de transición calculadas, varían considerablemente con la elección del método y la base, siendo comunes diferencias de longitud de enlace de 0.1 o 0.2 Å. Por ejemplo, algunas longitudes de enlace en Å del estado de transición silla, calculadas para el enlace simple que se rompe en el agrupamiento Cope del 1,5 hexadieno son: 1.66 para AM1, 2.02 para RHF/3-21G, 2.05 para RHF/6-31G*, 1.78 para MP2(FC)/6-31G*, 1.79 para MP4/6-31G*, 1.94 para CISD/6-31G*, 2.19 para CASSCF/6-31G*, 1.75 para SVWN/6-31G*, 2.03 para BLYP/6-31+G**, 2.15 para BLYP/6-311+G**, 1.97 para B3LYP/6-31G*, 2.04 para B3LYP/6 311+G** [O.Wiest, D.C. Montiel y K.N. Houk, *J. Phys. Chem.*, **101**, 8378 (1997)]. Para esta reacción, los métodos que predicen una longitud de enlace grande (mayor de 1.95 Å) predicen efectos isotópicos cinéticos en mejor acuerdo con el experimento que aquéllos que predicen una longitud de enlace más corta (menor de 1.8 Å).

Pese a que los cálculos Hartree-Fock con bases pequeñas tales como 3-21G "a veces fallan para producir geometrías del estado de transición razonables" (*Hehre*, Sección 3.3), el método de Hartree-Fock "con bases apropiadas proporcionan geometrías [estados de transición] razonables en muchos casos" (*Wiest, Montiel y Houk*, op. cit.).

Los cálculos del funcional de la densidad LSDA "no son adecuados para el cálculo de las estructuras de transición orgánicas", pero los cálculos B3LYP "han tenido un éxito notable para predecir geometrías [estado de transición] ... para un gran número de reacciones orgánicas" (*Wiest, Montiel y Houk*, op. cit.).

Hehre hizo notar que los métodos semíempíricos corrientes "a veces dan descripciones muy pobres de estados de transición [geometrías] de reacciones" (*Hehre*, Capítulo 3), y Houk y sus colaboradores establecieron que "los métodos semiempíricos ... no son adecuados para el cálculo de estructuras de transición orgánicas" (*Wiest, Montiel y Houk*, op. cit.). A pesar de esto, puede ser fructífero usar un método semiempírico rápido como AM1 en una investigación similar de una superficie de energía potencial para obtener una estimación inicial de las estructuras del estado de transición. Cada estructura semiempírica se usa, entonces, como elección inicial en un cálculo ab initio de la geometría del estado de transición. Un procedimiento así puede ahorrar considerable tiempo de cálculo (*Hehre*, Sección 3.3)

17.2 CAMBIOS DE ENERGÍA

Energías de atomización, calores de formación y calores de reacción. Las entalpías de formación en fase gaseosa se calculan realmente a partir de las energías de atomización (Sección 15.14), y los calores de reacción en fase gaseosa se obtienen realmente a partir de los calores de formación de los reactantes y los productos. Estas tres cantidades citadas se consideran en esta subsección. A lo largo de esta sección, solamente se consideran reacciones en fase gaseosa, porque esto evita las contribuciones substanciales de las interacciones intermoleculares de los líquidos y sólidos. Para convertir una energía de reacción en fase gaseosa calculada a una que implique fases condensadas, usamos las energías experimentales de condensación de las substancias.

Para una serie de datos de 55 energías de atomización, 38 potenciales de ionización, 25 afinidades electrónicas y 7 afinidades protónicas de moléculas pequeñas, los errores absolutos medios y los errores absolutos máximos en kcal/mol para varios métodos son los siguientes (calculos de Foresman, Frish, Ochterki y Frisch; en *Foreman y Frisch*, Capítulo 7):

CBS-Q	G2	G2(MP2)	CBS-4	B3LYP/6-311+G(2d,p)
1.0	1.2	1.5	2.0	3.1
3.8	5.1	6.2	7.0	19.7

BLYP/6-311+G(2d,p)	B3LYP/6-31+G**	B3LYP/6-31G*	MP2/6-311+G(2d,p)	MP2/6-31+G**
3.9	3.9	7.9	8.9	11.4
15.9	33.8	54.2	39.2	44.0

PM3	AM1	HF/6-31+G**	HF/6-31G*	HF/STO-3G
17.2	18.8	46.7	51.0	93.3
69.9	95.5	179.8	184.2	313.9

Los mejores resultados se dan para los métodos compuestos G2 y CBS, que no se pueden aplicar a moléculas grandes. Los métodos del gradiente corregido DF lo hacen casi bien. El método de Hartree-Fock es útil para las energías de atomización, como discutimos al principio.

Un estudio de las energías de atomización de 66 moléculas pequeñas con las bases aug-cc-pVxZ(x=D,T,Q) dieron los siguientes errores absolutos medios en kcal/mol [D. Feller y K.A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **108** 154 (1998)], donde las letras D,T,Q denotan la base:

HF/D	HF/T	HF/Q	MP2/D	MP2/T	MP2/Q	MP4/D	MP4/T
85	66	62	15	5	5	16	4

MP4/Q	CCSD/D	CCSD/T	CCSD/Q	CCSD(T)/D	CCSD(T)/T	CCSD(T)/Q
2	21	11	7	18	$5\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{2}$

MP2 es más preciso aquí que el método CCSD, más costoso computacionalmente.

Un estudio de las energías de atomización del funcional de la densidad de 44 moléculas pequeñas (uno a tres no hidrógenos) dieron los errores absolutos medios siguientes en kcal/mol [J. M. Martell et al., *J. Phys. Chem. A*, **101**, 1927 (1997)]

	BLYP	B3LYP	B3PW91
6-31G**	7.6	5.6	5.6
cc-pVDZ	7.3	8.5	8.4
cc-pVTZ	7.2	3.1	3.8

Para una muestra de 108 moléculas con de uno a cinco átomos no hidrógenos, los errores absolutos medios en kcal/mol en 108 energías de atomización, 66 cambios de entalpía para reacciones de disociación de enlaces. 73 cambios de entalpía para reacciones de hidrogenación, y 29 cambios de entalpía para reacciones de oxigenación (combustión), fueron los que se muestran en la Tabla 17.2, donde la TZ2P es una triple zeta con dos funciones de polarización por átomo. El funcional híbrido B3PW91 funcionó mejor. El método de Hartree-Fock funciona casi bien para las reacciones de hidrogenación, que preservan el número total de enlaces de pares de electrones.

Para una serie de 148 valores de $\Delta H^\circ_{f,298}$ de moléculas tan grandes como C_6H_6, las desviaciones absolutas y las desviaciones máximas en kcal/mol para los métodos del funcional de la densidad, usando las bases 6-311+G(3df,2p), y para los métodos compuestos, son las siguientes [L.A. Curtiss et al.,*J. Chem. Phys.*,**106**,1063 (1997); **108**, 692 (1998)]:

TABLA 17.2 Errores absolutos medios en kcal/mol para 108 energías de atomización (atom.), 66 energías de disociación de enlace (ED), 73 entalpías de reacción de hidrogenación (H_2), y 29 energías de combustión (O_2)[a].

	atom.	ED	H_2	O_2
HF/6-31G**	119.2	58.8	8.5	44.5
MP2/6-31G**	22.0	8.8	7.0	11.2
SVWN/6-31G**	52.2	22.1	11.3	21.8
BPW91/6-31G**	7.4	5.9	10.1	27.6
BPW91/TZ2P	7.3	5.5	5.5	15.9
B3PW91/6-31G**	6.8	5.6	6.8	26.2
B3PW91/TZ2P	6.5	5.1	3.9	14.4

[a] A.C. Scheiner, J. Baker y J.W. Andzelm, *J. Comput. Chem.*, **18**, 775 (1997).

G2	G2(MP2)	CBS-Q	CBS-q	CBS-4
1.6	2.0	1.6	2.1	3.1
8.2	10.1	11.2	10.3	14.4

SVWN	BLYP	BPW91	B3LYP	B3PW91
90.9	7.1	7.8	3.1	3.5
228.7	28.4	32.2	−20.1	−21.8

Para los cálculos DFT, los funcionales híbridos funcionan mejor.

Como los métodos semiempíricos, para una muestra de 886 compuestos de H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br y I, los errores absolutos medios en kcal/mol para valores $\Delta H^\circ_{f,298}$, son [J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **12**, 320 (1991)]

MNDO	AM1	PM3
23.7	14.2	9.6

Para 408 compuestos de H, C, N, O, F, Cl, Br y I, los errores absolutos medios en $\Delta H^\circ_{f,298}$ en kcal/mol son [A.J. Holder et al.,*Tetrahedron*, **50**, 627 (1994)]

AM1	PM3	SAM1
6.4	5.3	4.0

MNDO/d y SAM1 incluyen orbitales *d* en muchos elementos de la segunda fila y, de esta forma, funcionan mejor para los compuestos de tales elementos. Los errores absolutos medios en fase gaseosa de $\Delta H^\circ_{f,298}$ para 99 compuestos que contienen S son [W. Thiel y A.A. Voityuk, *J. Phys. Chem.*, **100**, 616 (1996)]

MNDO	AM1	PM3	SAM1	SAM1d	MNDO/d
48.4	10.3	7.5	8.3	7.9	5.6

donde SAM1 incluye orbitales *d* para Si, P y S, y SAM1d incluye orbitales *d* para Si, P, S, Cl y Br.

Pese a que los métodos semiempíricos dan lugar a calores de formación bastante precisos, sus predicciones de ΔH° de reacción no son, generalmente, satisfactorios; véanse, por ejemplo, los

datos de energía de separación de enlace de la siguiente subsección. "Los errores en los calores de formación individuales de los métodos semiempíricos de la generación actual son errores aleatorios y suficientemente grandes ..., de forma que el error total para una reacción dada será inaceptablemente grande" (*Hehre*, página 131).

MM2 y MM3 dan usualmente calores de formación en fase gaseosa con una precisión de 1 kcal/mol para compuestos similares a los usados en la parametrización. Por ejemplo, el error absoluto medio MM3 en $\Delta H^\circ_{f,298}$ para una muestra de 45 alcoholes y éteres es 0.6 kcal/mol [N.L. Allinger et al., *J. Am. Chem. Soc.*,**112**, 8293 (1990)]. Muchos programas de mecánica molecular no incluyen la provisión de cálculos de calores de formación.

Reacciones isodésmicas y reacciones de separación de enlaces. Pese a que los cálculos ab initio HF fallan en la predicción de las energías de atomización molecular, aún se pueden usar las energías HF para estimar cambios de energía para ciertos tipos de reacciones.

Recuérdese que se pueden obtener buenas barreras de rotación interna a partir de cálculos OM SCF ab initio, debido a la casi cancelación de las energías de correlación entre diferentes conformaciones moleculares. Cuando el etano pasa de la conformación escalonada a la eclipsada, el número de enlaces químicos de cada tipo no cambia. Más generalmente, se podría esperar que ocurriera una casi cancelación similar de las energías de correlación para una reacción isodésmica: una ***reacción isodésmica*** (del griego *isos*: "igual", y *desm*: "enlace") es aquélla en la que el número de enlaces de cada tipo no cambia [W. J. Hehre et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970)]. Por ejemplo, la reacción isodésmica CH_2 =$CHCH_2OH$ + CH_2 =O→ CH_2 =CHOH + CH_3CH=O tiene siete enlaces CH, un doble enlace CC, un enlace sencillo CC, un enlace doble CO, un enlace simple CO, y un enlace OH en cada cara.

Un tipo especial de reacción isodésmica es la ***reacción de separación de enlaces***. Aquí, se empieza con una molécula que se convierte en productos, cada uno de los cuales contiene solamente un enlace entre átomos diferentes del hidrógeno. Por ejemplo, partiendo de CH_3−CH=C=O, se podrían formar los productos CH_3−CH_3, CH_2 =CH_2 y CH_2 =O, en los que los enlaces C−C, C=C y C=O están separados entre sí. Para hacer balance en la reacción se añade un número apropiado de moléculas hidruros (por ejemplo, CH_4, NH_3, H_2O) al primer miembro. Entonces, la reacción de separación de enlaces para CH_3CHCO es CH_3−CH= C=O + $2CH_4$ → C_2H_6+ C_2H_4+CH_2O. La reacción de separación de enlaces para el benceno es C_6H_6 + $6CH_4$ → $3C_2H_6$ + $3C_2H_4$. (Si la energía de una molécula pudiera estar representada como la suma de las energías que son invariantes de una molécula a otra, entonces el cambio de energía para cualquier reacción isodésmica sería cero. El cambio de energía para una reacción de separación de enlaces mide la interacción entre los enlaces de una molécula.)

Si un cálculo OM SCF pudiera predecir el cambio de energía para una reacción de separación de enlaces en una molécula grande, entonces podríamos usar las energías conocidas de las moléculas producto pequeñas, como el C_2H_6, para obtener una buena estimación de la energía de una molécula grande a partir de un cálculo SCF sin tener que usar los costosos métodos de correlación.

Un estudio de energías de separación de enlaces calculadas para 25 compuestos orgánicos, obtuvo los siguientes resultados, en kcal/mol, para los errores absolutos medios, el error máximo, y el número de reacciones en las que el error excede 5 kcal/mol (*Hehre*, páginas 134-136):

	AM1	HF/STO-3G	HF/3-21G$^{(*)}$	HF/6-31G*	SVWN/6-31G*	B3LYP/6-31G*	MP2/6-31G*
med.	16.2	6.3	4.8	3.3	3.9	2.4	1.7
máx.	43	23	17	16	9	8	7
no.>5 kcal/mol	19	8	7	5	8	1	1

Para las reacciones de separación de enlaces, AM1 no es muy fiable; HF/STO-3G no es fiable; HF/3-21G$^{(*)}$ y SVWN/6-31G* tienen una fiabilidad marginal; HF/STO-3G* es usualmante fiable, y B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* son muy fiables. A pesar del fallo de HF/6-31G* para predecir las energías de atomización, usualmente puede predecir cambios de energía fiables en las reacciones de separación de enlaces y otras reacciones isodésmicas. Suponiendo que los calores de formación de moléculas pequeñas en la reacción de separación de enlaces se conocen con precisión, el error en los calores de formación predichos será el mismo que los errores en los cambios de entalpía de la reacción de separación de enlaces.

Se puede mejorar la precisión del método G2 usándolo para calcular ΔH° para la reacción de separación de enlaces de un compuesto a partir de las energías de atomización G2 de los reactantes y productos de esta reacción; entonces, se combinan los resultados obtenidos con los valores experimentales ΔH_f° de las moléculas pequeñas, en la reacción de separación de enlaces, para calcular ΔH_f° del compuesto. Para una serie de 40 moléculas con de 3 a 6 átomos no hidrógeno, el error absoluto medio G2 en ΔH_f° se redujo de 1.5 a 0.5 kcal/mol, y el error CBS-Q de 1.3 a 0.8 kcal/mol [K.Raghavachari et al.*J. Chem. Phys.*, **106**, 764 (1997); L.A. Curtiss et al. *J. Chem. Phys.*, **108**, 692 (1998)].

Energías de isomerización Una cuestión importante son las energías de los isómeros estructurales. Una isomerización no es, necesariamente, una reacción isodésmica (un ejemplo es ciclopropano → propeno). Un estudio con alrededor de 40 energías de isomerización de compuestos orgánicos (*Hehre* et al., Sección 6.5.5) encontró que la base STO-3G no dio resultados fiables, cometiendo errores tan elevados como 50 kcal/mol. La base 3-21G [3-21G$^{(*)}$ para moléculas con átomos de la segunda fila] lo hizo bastante bien en algunos casos, pero mostró errores de hasta 30 kcal/mol en otros casos. Los cálculos 6-31G*//3-21G$^{(*)}$ usualmente fueron fiables; solamente hubo un error en una diferencia de energía en más de 10 kcal/mol, pero hubo unos cuantos errores de entre 5 y 10 kcal/mol. (Esta notación denota un cálculo de energía de simple punto 6-31G* hecho con la geometría optimizada 3-21G$^{(*)}$ "quizás el nivel de teoría más simple disponible con el que calcular energías de isómeros relativas para una amplia variedad de sistemas con precisión razonable."

Como en los cálculos OM SCF semiempíricos, en un estudio de nueve energías de isómeros relativas de pequeños hidrocarburos (M.C. Flanigan et al. en *Segal*, Parte B, Capítulo 1) se obtuvo que INDO no es en absoluto fiable, ya que dio errores tan altos como de 50 a 100 kcal/mol; MINDO/3 no fue fiable, dando errores de entre 5 y 20 kcal/mol.

Para una muestra de 30 reacciones de isomerización [las de *Hehre*, Sección 6.5.5, para las que los resultados semiempíricos vienen dados en J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989)], los errores absolutos medios son 9.1 kcal/mol para MNDO, 7.4 kcal/mol para AM1, y 5.8 kcal/mol para PM3. El mayor error individual fué de 42 kcal/mol para MNDO, 24 kcal/mol para AM1, y 23 kcal/mol para PM3. Para las 26 isomerizaciones para las que se obtuvieron resultados con 6-31G* y PM3, los errores absolutos medios fueron de 2.4 kcal/mol para 6-31G$^{(*)}$, y 5.4 kcal/mol para PM3.

En resumen, los cálculos OM SCF ab initio con 6-31G* o bases grandes, usualmente dan energías de reacción isodésmicas e isomerización con una precisión de 5 kcal/mol. Las bases STO-3G y 3-21G no son fiables para tales cálculos. Los métodos INDO y CNDO/2 son útiles para tales cálculos. El método MINDO/3 no es fiable aquí, lo cual es decepcionante, ya que se parametrizó para reproducir los datos ΔH_f°. MNDO, AM1 y, especialmente, PM3 son mejores que MINDO/3, pero claramente inferiores a los cálculos ab initio 6-31G*. Desde luego, MNDO, AM1 y PM3 pueden manejar moléculas mucho mayores que los cálculos ab initio 6-31G*.

Para una muestra de 45 isomerizaciones, los errores absolutos medios en kcal/mol son 2.9 para HF/6-31G*, 1.9 para MP2/6-31G*, 4.7 para SVWN/6-31G*, y 2.8 para B3LYP/6-31G* (*Hehre*, Tabla 2-14).

Diferencias de energía entre confórmeros. Un estudio de las diferencias de energía para ocho parejas de confórmeros de compuestos orgánicos dio los siguientes resultados para los errores absolutos medios en kcal/mol y los siguientes números de parejas en los que el error de la energía superó las 0.5 kcal/mol (*Hehre*, páginas 175-185):

MNDO	AM1	PM3	HF/STO-3G	HF/3 21G$^{(*)}$	HF/6-31G*
1.4	1.3	1.8	0.9	1.0	0.7
7	4	6	6	6	3

SVWN/6-31G$^{(*)}$	B3LYP/6-31G$^{(*)}$	MP2/6-31G$^{(*)}$	
0.9	0.6	(0.5)	2.25
5	3	(2)	7

Los paréntesis indican que solamente se calcularon siete diferencias de energía. Las entradas de la columna sin encabezamiento son las que se hubieran obtenido si todas las diferencias de energía se hubieran tomado como cero; esto es, 2.25 kcal/mol es la diferencia de energía media para los ocho pares. Así, el error absoluto medio HF/STO-3G de 0.9 kcal/mol es substancial. La calidad de los métodos semiempíricos es pobre, y los métodos HF/STO-3G, HF/3-21G$^{(*)}$ y SVWN/6-31G* no lo hacen bien. HF/6-31G*, B3LYP/6-31G* y MP2/6-31G* lo hace casi bien. Un estudio concluyó que, para el análisis conformacional, "los resultados obtenidos a niveles simples de teoría no son análisis fiables. Ciertamente, para algunos problemas deben llevarse a cabo cálculos de niveles más altos de lo que se creía para alcanzar una concordancia satisfactoria con el experimento" [L. Radom et al., *J. Mol. Struct.*, **126**, 271 (1985)].

Un estudio de 35 diferencias de energía conformacional obtuvo los siguientes errores rms en kcal/mol [A. St.-Amant et al., *J. Comput. Chem.*, **16**, 1483 (1995)]:

HF/6-31+G**//HF/6-31G*	MP2/6-31+G**//MP2/6-31G*	SVWN/TZP	BP86/TZP
0.6	0.4	0.7	0.5

La diferencia de energía conformacional absoluta media en este estudio fué 1.6 kcal/mol.

Un estudio de 38 diferencias de energía conformacional obtuvo los siguientes errores absolutos medios en kcal/mol para varios campos de fuerza MM [K. Gundertofte et al., *J. Comput. Chem.*,**17**, 429 (1996); M. C. Nicklas, *J. Comput. Chem.*, **18**, 1056 (1997)]: MM3−0.51, MM2−0.52, CHARMm−0.52, MMFF93−0.53, MMX−0.55, AMBER*−0.86, Tripos−1.11, DREIDING 1.20, UFF(sin cargas) 1.36, UFF(con cargas)−3.22. La diferencia de energía absoluta media para los 38 valores experimentales fue de 1.73 kcal/mol. Solamente son buenos los resultados MM3, MM2, CHARMm, MMFF93 y MMX. Véase, para más comparaciones, T.A. Halgren, ibid, **20**, 720 (1999).

Barreras rotacionales. Para 13 barreras de rotación interna en torno a enlaces sencillos, se obtuvieron los siguientes porcentajes de error absoluto medio, donde + denota la base 6-311+G(2d,p) (*Hehre*, páginas 168-176): Tripos−64%, AM1−50%, HF/STO-3G−35%, HF/6-31G* − 18%, HF/+ − 11%, MP2/6-31G* − 21%, MP2/+ − 9%, SVWN/6-31G* − 16%, SVWN/+ − 12%, B3LYP/6-31G* − 17%, B3LYP/+ − 14%. Los resultados de Tripos, AM1 y HF/STO-3G no son satisfactorios. Los demás métodos dan resultados satisfactorios.

Un estudio de 85 barreras en torno a enlaces sencillos en 75 moléculas dieron los errores porcentuales absolutos medios siguientes [H.F. Dos Santos y W.B. de Almeida, *J. Mol. Struct.* (Theochem), **335**, 129 (1995)]: MM2−17%, MNDO−63%, AM1−63%, PM3−61%. MM2 lo hace bien, mientras que los métodos semiempíricos responden pobremente. Para 28 barreras rotacionales,

MMFF94 tuvo un error porcentual absoluto medio de un 14% [T.A. Halgren y R.B. Nachbar, *J. Comput. Chem.*, **17**, 587 (1996)].

Energías de activación. Las energías de activación de reacciones calculadas con Hartree-Fock no son fiables debido a que se desprecia la correlación, y suelen ser substancialmente mayores que los correspondientes valores experimentales. Sin embargo, los cambios de la energía de activación de una reacción particular debidos a los diferentes substituyentes, usualmente se pueden calcular de forma precisa con el método de Hartree-Fock. Por ejemplo, para las reacciones en fase gaseosa de cicloadición de Diels-Alder del ciclopentadieno, con el etileno substituido con de cero a cuatro grupos ciano, el error absoluto medio para nueve cambios en la energía de activación es solamente de 0.9 kcal/mol para los cálculos HF/6-31G*, y sólo una energía de activación relativa tiene un error mayor de 1 kcal/mol (*Hehre*, Sección 5.2). El método HF/STO-3G funciona aquí mal, con un error absoluto medio de 4.1 kcal/mol, y con ocho energías de activación relativas que tienen un error mayor de 1 kcal/mol. Igualmente, el método AM1 falla aquí, con un error absoluto medio de 7.1 kcal/mol y ocho energías relativas con un error mayor de 1 kcal/mol.

Las energías de activación para las reacciones de las especies B con las especies AX y AY, con diferentes substituyentes X e Y, son los cambios de energía para los procesos B + AX $\rightarrow$ $[BAX]^{\ddagger}$ y B + AY $\rightarrow$ $[BAY]^{\ddagger}$, donde el superíndice doble daga denota el estado de transición. La diferencia en las energías de activación para esas dos reacciones corresponde al hipotético proceso AX - AY $\rightarrow$ $[BAX]^{\ddagger}$ - $[BAY]^{\ddagger}$ o AX + $[BAY]^{\ddagger}$ $\rightarrow$ AY + $[BAX]^{\ddagger}$. Se trata de un proceso isodésmico, para el que podemos esperar que la contribución de la correlación al cambio de energía sea pequeña y el método de Hartree-Fock trabaje bien.

Al igual que los métodos de correlación al predecir las energías de activación, los resultados MP2/6-31G* no son fiables, pero los cálculos híbridos DFT dan resultados más bien buenos en muchos casos (aunque no en todos). Un estudio de 12 reacciones orgánicas elementales en fase gaseosa (seis de las cuales tenían especies radicales como reactantes) obtuvo los siguientes errores absolutos medios y máximos, para las alturas de las barreras calculadas, en kcal/mol [J. Baker, M. Muirt y J. Andzelm, *J. Chem. Phys.*, **102**, 2063 (1995)]:

MNDO	AM1	HF/3-21G	HF/6-31G*	MP2/6-31G*	BLYP/6-31G*	B3PW91/6-31G*
23.4	9.3	10.4	13.6	9.9	5.9	3.7
51.8	34.2	37.5	30.6	28.8	21.9	12.9

Solamente los resultados híbridos DFT B3PW91/6-31G* son razonablemente satisfacotiros. Los metodos de alto nivel que incluyen correlación, tales como G2. CCSD(T) y QCISD(T), se tiene la creencia de que dan buenos resultados para las energías de activación, pero son demasiado costosos computacionalmente como para usarlos rutinariamente.

Las energías de activación semiempíricas AM1 y PM3 no suelen ser fiables.

17.3 OTRAS PROPIEDADES

Momentos dipolares. Para una muestra de 21 moléculas pequeñas, los errores absolutos medios en los momentos dipolares fueron: HF/STO-3G–0.65 D, HF/3-21G*–0.34 D, HF/6-31G*–0.30 D (*Hehre et al.*, Sección 6.6.1); la base STO-3G no es muy fiable aquí. Para una muestra de 108 compuestos, los errores absolutos medios con la base 6-31G** fueron [A. C. Scheiner et al., *J. Comput. Chem.*, **18**, 775 (1997)]: HF–0.23 D, MP2–0.20 D, SVWN–0.23 D, BLYP–0.20 D, BPW91–0.19 D, B3PW91–0.16 D. Estos resultados son todos muy buenos. Se obtuvieron momentos dipolares extremadamente precisos con funcionales de gradiente corregido y bases muy

grandes (una versión sin contraer de la base aug-cc-pVTZ); para BLYP, el error absoluto medio fue 0.06 D.

Los métodos semiempíricos dan momentos dipolares bastante fiables. Para 125 compuestos de H, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, y I, los errores absolutos medios son : MNDO−0.45 D, AM1−0.35 D, PM3−0.38 D [J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **10**, 221 (1989)]. Para 196 compuestos de C, H, N, O, F, Cl, Br y I, los errores absolutos medios son: AM1−0.35 D, PM3−0.40 D, SAM1−0.32 D [M.J.S. Dewar et al., *Thetrahedron*, **49**, 5003 (1993)].

Frecuencias vibracionales. Como hicimos notar en la Sección 15.13, las frecuencias vibracionales calculadas teóricamente, se multiplican a menudo por un factor de escala para mejorar la concordancia con el experimento. Para un conjunto de 122 moléculas y 1066 frecuencias vibracionales, las frecuencias vibracionales armónicas teóricas escaladas, mostraron las siguientes desviaciones rms con respecto a las frecuencias vibracionales (anarmónicas) fundamentales experimentales (también se incluyen los factores de escala óptimos y los porcentajes de las frecuencias escaladas, con menos de un 6% de error y más de un 20% de error) [A.P. Scott y L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16502 (1996)]:

	HF/3-21G	HF/6-31G*	MP2(FC)/6-31G*	BLYP/6-31G*
factor de escala	0.908	0.895	0.943	0.994
error rms/cm^{-1}	87	50	63	45
% <6% error	67	83	82	79
% <20% error	9	2.5	3.5	1.9

	B3LYP/6-31G*	B3PW91/6-31G*	AM1	PM3
factor de escala	0.961	0.957	0.953	0.976
error rms/cm^{-1}	34	34	126	159
% <6% error	86	90	49	44
% <20% error	0.9	1.6	15	17

La calidad de AM1 y PM3 es, como mucho, mediocre. Las frecuencias HF/6-31G* escaladas tienen buena precisión, y se trata de un método económico para calcular las frecuencias vibracionales. Las frecuencias escaladas del híbrido DFT son incluso más precisas que las de HF/6-31G*.

Un procedimiento de escalado más elaborado es el método SQM modificado (campo de fuerzas mecanocuántico escalado) [J. Baker, A. A. Jarzecki y P. Pulay, *J. Phys. Chem.* A, **102**, 142 (1998)]. Aquí, se escalan los elementos matriz de la constante de fuerza (15.75) en lugar de las frecuencias vibracionales. Las vibraciones se expresan como tensiones, flexiones y torsiones, y se usan diferentes factores de escala (obtenidos a partir de un conjunto de moléculas de entrenamiento) para las constantes de fuerza de los diferentes tipos de vibraciones. En total, se usaron 11 factores de escala. Con este procedimiento, los cálculos B3LYP/6-31G* después del escalado dieron un error rms de solo 12 cm^{-1} para las 843 frecuencias fundamentales de 30 moléculas test. Solamente 8 de las 1506 frecuencias test y moléculas de entrenamiento tuvieron errores que superaron el 10%, y el error porcentual absoluto medio fue de un 0.9%.

MM3 y MMFF94 dan generalmente frecuencias vibracionales precisas. Para una muestra de 157 frecuencias de moléculas pequeñas, los errores rms son de 60 cm^{-1} para MMFF94 y 57cm^{-1} para MM3 [T.A. Halgren, *J. Comput. Chem.*, **17**, 553 (1996)].

Entropías. Las entropías en fase gaseosa se pueden calcular a partir de las propiedades moleculares, tal como se vio en la Sección 15.14. Debido a que los métodos semiempíricos, como AM1 y PM3, dan resultados imprecisos para las vibraciones de torsión de baja frecuencia, que contribuyen significativamente a la entropía a temperatura ambiente, no dan entropías precisas para los

compuestos con rotación interna. Los métodos ab initio se pueden usar para calcular entropías casi fiables, como se vio en la Sección 15.14.

Energías de solvatación de Gibss. El método GB/SA tiene un error absoluto medio (MAE) de 0.9 kcal/mol para $\Delta G^{\circ}_{solv,298}$ de 30 compuestos sin carga en agua [D. Qiu et al., *J. Phys. Chem. A*, **101**, 3005 (1997)]. Los modelos más elaborados de solvatación parametrizados SM5 lo hacen mejor. Para 13 versiones de los modelos SM5, el MAE en $\Delta G^{\circ}_{solv,298}$ para 2084 valores de solutos sin carga en disolventes acuosos y no acuosos van desde 0.38 a 0.48 kcal/mol [G.D. Hawkins et al., en J. Gao y M.A. Thompson (eds.), *Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods*, Oxford (1999]. Asombrosamente, el sencillo modelo SM5.0R//AM1, que no usa cargas (de modo que no necesita cálculos mecanocuánticos, excepto un cálculo AM1 para obtener la geometría en fase gaseosa) lo hace tan bien como los métodos más elaborados, con un MAE de 0.41 kcal/mol. El modelo UAHF PCM tiene un MAE de 0.2 kcal/mol para 43 moléculas orgánicas sin carga en agua [V. Barone et al. *J. Chem. Phys.*,**107**, 3210 (1997)]. El método COSMO-RS tiene un MAE de 0.30 kcal/mol para 163 moléculas sin carga en agua [A. Klamt et al., *J. Phys. Chem.*,**102**, 5074 (1998)].

Los valores experimentales de $\Delta G^{\circ}_{solv,298}$ en estos estudios están casi todos en el intervalo de +3 a −11 kcal/mol, para un intervalo de 14 kcal/mol.

Constantes de apantallamiento RMN. Para calcular las constantes de escudo químico RMN (apantallamiento), el campo magnético aplicado **B** se trata como una perturbación, y se resuelve el sistema de ecuaciones llamadas ecuaciones perturbadas acopladas. Para obtener detalles de la teoría, véase D.B. Chesnut, en K.B. Lipkowitz y D.B. Boyd, *Review in Computational Chemistry*, vol. 8 VCH, 1996, Capítulo 5. Del mismo modo que el campo eléctrico es igual a menos el gradiente del potencial eléctrico, la inducción magnética **B** viene dada por $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, donde **A** es el vector potencial magnético. Muchas elecciones diferentes de **A** dan el mismo **B**. Una elección particular define la "norma" del vector potencial. Se han propuesto varios métodos para que los resultados mecanocuánticos calculados sean independientes de la elección de la norma. De ellos, el más ampliamente usado es el método de orbitales atómicos incluyendo norma (GIAO), en el que cada base de OA incluye un factor exponencial que contiene **B**. Los desplazamientos químicos se dan en partes por millón (ppm), y son la diferencia entre las constantes de apantallamiento de la molécula y las correspondientes a una molécula de referencia, tal como el tetrametilsilano para los protones y el espectro de RMN de ^{13}C. Para calcular los desplazamientos químicos teóricamente, se calculan las constantes de apantallamiento para la molécula de interés y la molécula de referencia, y se toman las diferencias. Para 14 moléculas pequeñas, los errores absolutos medios en los desplazamientos de ^{13}C en ppm usando el método GIAO con una base QZ2P y geometría MP2/TZ2P dieron: 9 para HF, 14 para LSDA, 6.5 para BPW91, 8 para BLYP, 7 para B3PW91, y 1.6 para MP2 [J.R. Cheeseman et al., *J. Chem. Phys.*, **104**, 5497 (1996)]. Ya que los desplazamientos observados cubren un rango de en torno a 200 ppm, todos esos resultados son buenos. La base QZ2P es demasiado grande para usarla con moléculas grandes. Para una serie de moléculas con de dos a ocho átomos diferentes al hidrógeno, los errores absolutos medios, en desplazamientos de ^{13}C en ppm, usando el método GIAO con geometrías B3LYP/6-31G*, fueron de 9 para HF/6-31G*, 9 para HF/6-311+G(2d.p), y 4 para B3LYP/6-311+G(2d,p) (*Cheeseman* et al., op.cit.).

Para más información sobre el cálculo de los desplazamientos químicos en RMN, véase E.R. Wilson, *Chem. Eng. News*, Sept. 28, 1998, página 25; T. Helgakar et al. *Chem. Rev.*, **99**, 293 (1999).

17.4 ENLACE DE HIDRÓGENO

El enlace de hidrógeno tiene una importancia fundamental en Química y en Bioquímica. Se han caracterizado espectroscópicamente muchos dímeros con enlaces de hidrógeno; entre otros $(H_2O)_2$, $(HCl)_2$, $HF{-}H_2O$ y HF−HCN. Para el $(H_2O)_2$, la estructura (determinada mediante espectroscopia de microondas con haces moleculares) [T.R. Dyke, K.M. Mack y J.S. Muenter, *J. Chem. Phys.*, **66**, 498 (1977)], se muestra en la Figura 17.1.

Para dímeros con enlace de hidrógeno, los cálculos HF STO-3G, 3-21G y 3-21G$^{(*)}$ dan separaciones de la geometría de equilibrio entre los átomos pesados que tienen errores susbstanciales (errores de 0.1 a 0.5 Å); los cálculos 6-31G* dan separaciones del átomo pesado que concuerdan bastante bien con el experimento (*Hehre* et al., Tabla 6.32).

Supongamos que queremos calcular la energía de dimerización del H_2O usando la base 3-21G. El procedimiento natural sería calcular la energía del dímero $(H_2O)_2$ para su geometría de equilibrio, usando una base 3-21G para cada uno de los seis átomos del $(H_2O)_2$, calcular la energía de cada monómero de H_2O para su geometría de equilibrio, usando una base 3-21G para cada uno de los tres átomos del monómero, y tomar la energía de dimerización como

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\}) - \varepsilon_A(\{\chi_A\}) - \varepsilon_B(\{\chi_B\}) \tag{17.1}$$

Aquí, A y B designan las moléculas del monómero, y AB el dímero; en este caso, A = H_2O, B = H_2O, y AB = $(H_2O)_2$. $\{\chi_A\}$ simboliza la base 3-21G centrada en los átomos de A, y lo mismo para $\{\chi_B\}$. $\varepsilon_A(\{\chi_A\})$ es la energía para la geometría de equilibrio del monómero A calculada con la base $\{\chi_A\}$, y lo mismo para $\varepsilon_B(\{\chi_B\})$. Para $(H_2O)_2$, $\varepsilon(\{\chi_A\}) = \varepsilon(\{\chi_B\})$, pero esto no es cierto para un dímero mezclado como $HF{-}H_2O$. La cantidad $\varepsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$ es la energía de AB calculada con orbitales de la base 3-21G para todos los átomos de AB.

Sin embargo, este procedimiento implica una inconsistencia. Cuando la energía del monómero $\varepsilon(\{\chi_A\})$ se calcula, los electrones de A tienen disponibles para ellos solamente orbitales 3-21G para los tres átomos de A, mientras que cuando se calcula $\varepsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$, los electrones de cada molécula de H_2O con el dímero tienen disponible no sólo los orbitales de sus propios núcleos, sino también los orbitales de los núcleos de la otra molécula de H_2O. En efecto, la base del dímero es mayor que la de cada monómero, y esto produce una disminución artificial de la energía del dímero relativa a la de los monómeros separados. Esta disminución artificial se conoce como ***error de superposición de la base*** (BSSE). El BSSE desaparece en el límite cuando se usa un conjunto completo para cada monómero. El procedimiento usado más a menudo para corregir el BSSE es calcular la energía de dimerización como

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB}(\{\chi_A\} + \{\chi_B\}) - \varepsilon_A(\{\chi_A\} + \{\chi_B\}) - \varepsilon_B(\{\chi_B\} + \{\chi_B\}) \tag{17.2}$$

donde $\varepsilon_A(\{\chi_A\} + \{\chi_B\})$ se calcula con una base que consta de orbitales 3-21G sobre cada núcleo del monómero A y los apropiados orbitales 3-21G centrados en los tres puntos en el espacio que correspondería a las posiciones de equilibrio de los otros núcleos en el dímero. Este procedimiento, llamado ***corrección de contrapeso*** (CP), ha sido criticado por muchos investigadores, pero ahora se reconoce que es probablemente el mejor método para reducir el BSSE [G. Chalasinski y M.M.

FIGURA 17.1 Dímero del agua.

```
H H
 \ 
  O · · · H—O
             \
              H
```

Szczesniak, *Chem. Rev.*, **94**, 1723 (1994); F.B. van Duijneveldt et al., *Chem. Rev.*, **94**, 1873]. Debido a la asimetría del $(H_2O)_2$, $\varepsilon_A(\{\chi_A\}+\{\chi_B\}) \neq \varepsilon_B(\{\chi_A\}+\{\chi_B\})$.

A partir de la dependencia de la conductividad térmica del vapor de agua con la temperatura y con la presión, se ha obtenido para ΔH°_{373} de la reacción $2H_2O(g) \rightarrow (H_2O)_2(g)$ el valor -3.6 ± 0.5 kcal/mol [L.A. Curtiss et al., *J. Chem. Phys.*,**71**, 2703 (1979)]; se ha visto que este valor de ΔH°_{373} corresponde a un cambio de energía en especies que no vibran, no rotan, ni se trasladan, de $\Delta E_{el} = -5.4 \pm 0.7$ kcal/mol, donde se usan las frecuencias de vibración del dímero, calculadas teóricamente, para ayudar a encontrar el cambio de la energía electrónica, ΔE_{el}.

Los cálculos HF STO-3G, 3-21G, 6-31G* y 6-31G** dan para las energías electrónicas de dimerización del H_2O, -5.9, -11.0, -5.6 y -5.5 kcal/mol, respectivamente, y las energías de dimerización corregidas por el contrapeso son -0.2, -6.2, -4.6_5 y -4.5_5 kcal/mol, respectivamente [M.J. Frisch et al., *J. Chem. Phys.*, **84**, 2279 (1986)]. Cálculos SCF con bases descomunales y corrección CP dieron una energía de dimerización en el límite de Hartree-Fock igual a -3.73 ± 0.05 kcal/mol.

Los cálculos MP2 con la gran base aug-cc-pVxZ dan lugar a una estimación de -5.0 ± 0.1 kcal/mol para la energía de enlace del dímero del agua, en el límite de la base completa, y el efecto de pasar al nivel MP4 se encontró que era despreciable [M. W. Feyereisen, D. Feller y D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2993 (1996)]; se obtuvo esencialmente el mismo resultado por un método llamado teoría de perturbaciones adaptada a la simetría, que trata las interacciones entre los monómeros como una perturbación [E.M. Mas y K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **104**, 7606 (1996)].

Los estudios del funcional de la densidad de los dímeros con enlace de hidrógeno obtienen generalmente buenos resultados con el funcional B3LYP usando una base suficientemente grande (funciones de polarización con triple zeta de valencia) [B. Paizs y S. Suhai, *J. Comput. Chem.*. **19**, 575 (1998)].

Los métodos CNDO, INDO y MNDO son incapaces de describir apropiadamente el enlace de hidrógeno [M.J.S. Dewar y G.P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5558 (1979); S. Scheiner, *Theor. Chim. Acta*, **57**, 71 (1980); D.N. Nanda y K. Jug, *Theor. Chim. Acta*, **57**, 95 (1980)].

El método AM1 funciona mejor que MNDO para el enlace de hidrógeno, pero todavía tiene serios fallos. Un estudio encontró que en AM1 las separaciones del átomo pesado en especies con enlace de hidrógeno eran entre 0.1 y 0.9 Å demasiado grandes , con un error medio de 0.44 Å , y que las energías del enlace de hidrógeno eran entre un quinto y dos tercios de los valores experimentales, demasiado bajas en un promedio del 57% [G. Buemi et al., *THEOCHEM*, **41**, 379 (1988)]. Otro estudio concluyó que "el método AM1 es una herramienta no digna de confianza para estudiar sistemas con enlace de hidrógeno" [A.A. Bliznyuk y A.A. Voityuk, *THEOCHEM*, **41**, 343 (1988)]. AM1 predice, erróneamente, que el $(H_2O)_2$ tiene una estructura con tres enlaces de hidrógeno en lugar de la estructura observada con un enlace de hidrógeno [O. N. Ventura et al., *THEOCHEM*, **56**, 55 (1989)].

Una comparación de AM1, PM3 y SAM1 para describir 10 especies con enlace de hidrógeno [J. Dannenberg, *J. Mol Struct.* (Theochem), **401**, 287 (1997)], encontró que, para especies con enlaces de hidrógeno OHO, los tres métodos tuvieron serios problemas, mientras que para especies con enlaces de hidrógeno, CHO, PM3 y SAM1 funcionaron más bien pobremente; sin embargo AM1 lo hizo bastante bien. Un estudio de los resultados de SAM1 para especies con enlace de hidrógeno, concluye que "obviamente, se requieren mejoras en el método SAM1 antes de que se puedan recomendar las aplicaciones libremente a sistemas con enlace de hidrógeno"[J. Mavri et al., *J. Mol Struct.*, **416**, 261 (1997)].

La versión original de MM2 no contenía términos especiales en el potencial que dieran cuenta del enlace de hidrógeno, sino que se basaba en el término de interacción electrostática V_{es} para producir el enlace de hidrógeno. Este procedimiento trabajó casi bien, pero dio energías para el enlace de hidrógeno demasiado pequeñas (entre 1 y 3 kcal/mol), y dio distancias entre los

dos átomos pesados implicados en el enlace de hidrógeno varias decenas de angstrom demasiado grandes. Para superar estos errores, se modificó MM2 mediante la adición de términos específicos para enlaces de hidrógeno, y ahora MM2 da buena cuenta del enlace de hidrógeno [N.L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, **9**, 591 (1988)].

Ya que los cálculos HF/6-31G* dan razonablemente buenas descripciones de la mayor parte de complejos con enlace de hidrógeno [J. Pranata et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2810 (1991)], MMFF94 fue parametrizado para reproducir los resultados HF/6-31G* para dichos complejos, pero con energías de dimerización ligeramente mayores y distancias monómero-monómero, ligeramente más pequeñas. Tanto MMFF94 como OPLS dan descripciones generalmente satisfactorias del enlace de hidrógeno [T.A. Halgren, *J. Comput. Chem*, **17**, 520 (1996)].

17.5 CONCLUSIÓN

La fiabilidad global de los métodos EH, CNDO e INDO para calcular propiedades moleculares es baja, por lo que estos métodos no se consideraron en detalle en este capítulo.

El método OM SCF ab initio es usualmente fiable para el estado fundamental de moléculas de capa cerrada suponiendo que se usa una base de tamaño adecuado (al menos 3-21G$^{(*)}$ para geometría y 6-31G* para diferencias de energía) y procedimientos apropiados (tales como reacciones de separación de enlaces) para obtener las diferencias de energía. La base STO-3G no es generalmente fiable, y se usa poco hoy día.

La teoría de perturbaciones MP2 suele mejorar substancialmente las propiedades calculadas en comparación con los resultados HF. DFT con funcionales con gradiente corregido (y funcionales especialmente híbridos), suele funcionar substancialmente mejor que el método HF.

Los métodos AM1 y PM3 son significativamente menos fiables que los cálculos HF con bases de tamaño adecuado.

La mecánica molecular es usualmente fiable para aquellos tipos de moléculas para los que el método ha sido apropiadamente parametrizado, pero existen algunos campos de fuerza MM que no son muy fiables. Para compuestos orgánicos pequeños y medios, MM2, MM3, MM4 y MMFF94 son generalmente fiables.

Una comparación de las predicciones de varios campos de fuerza con las predicciones de estructura y energética de varias conformaciones MP2 locales ab initio para tetrapéptido [M.D. Beachy et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5908 (1997)] encontraron que los campos de fuerza MMFF94, OPLS y AMBER dieron las mejores predicciones de la estructura y los campos MMFF94 y OPLS dieron las mejores predicciones de la energía, pero concluyeron que "una predicción verdaderamente cuantitativa de la energética del péptido y la proteina, vía mecánica molecular, no estaba todavía disponible."

Las comparaciones de esta sección consideran solamente compuestos de H–Ar, Para compuestos que implican a metales de transición, los cálculos OM SCF no suelen dar buenos resultados; véase, por ejemplo, *Hehre* et al., Sección 6.2.7. El método del funcional de la densidad puede muy bien ser útil para compuestos de los metales de transición; véase D.R. Salahub y M.C. Zerner, eds., *The Challenge of d and f Electrons*, (ACS Symp. Ser. 394), American Chemical Society, Washington, D.C. 1989.

17.6 EL FUTURO DE LA QUÍMICA CUÁNTICA

En los años cincuenta existía la creencia general de que era imposible realizar cálculos ab initio significativos de propiedades moleculares, salvo para moléculas muy pequeñas. Los libros de química cuántica que se escribían en este periodo contenían frases tales como: "No podemos esperar que los cálculos ab initio [para compuestos orgánicos] llegen a ser alguna vez satisfactorios"; o: "Es

juicioso renunciar de principio a cualquier intento de obtener soluciones precisas de la ecuación de Schrödinger para sistemas más complicados que el ión molécula de hidrógeno." En 1959, Mulliken y Roothann descubrieron que el "cuello de botella" que impedía realizar cálculos mecanocuánticos precisos de moléculas poliatómicas, era la dificultad de evaluar las integrales multicéntricas. Ahora se ha eliminado este cuello de botella.

Los cálculos HF ab initio y las optimizaciones de la geometría para moléculas de tamaño moderado se han convertido en una rutina, y hay disponibles métodos computacionalmente eficientes (por ejemplo, DFT y MP2) para la inclusión de la correlación electrónica. El grado de fiabilidad de varios métodos mecanocuánticos y bases se ha establecido por numerosos cálculos. El tamaño de una molécula para la cual se puede llevar a cabo un preciso cálculo ab initio o del funcional de la densidad, está limitado por la velocidad y capacidad de almacenamiento de los computadores electrónicos disponibles. Conforme se desarrollen computadores más grandes y rápidos, se hará factible trabajar con moléculas más grandes.

El muy substancial progeso de la química cuántica en años recientes ha hecho de los cálculos mecanocuánticos una herramienta valida para ayudar a responder a una amplia variedad de interrogantes de interés químico. Mientras que, hace años, los cálculos mecanocuánticos en moléculas estaban confinados en revistas para lectura, principalmente, de los químicos teóricos, hoy día tales cálculos aparecen en gran número en el *Journal of the American Chemical Society*, probablemente la revista de química más prestigiosa y ampliamente leída del mundo. La química cuántica se empieza a aplicar a problemas como la hidratación de iones en disolución, catálisis en superficies, estructuras y energías de intermedios de reacción, y conformaciones de las moléculas biológicas. En muchos casos, los cálculos teóricos no pueden dar respuestas definitivas, pero frecuentemente son suficientemente buenos como para permitir una interacción fructífera entre teoría y experimento. Además, conceptos cualitativos como las reglas de Woodward-Hoffmann, han disfrutado de una considerable incidencia en el curso de las reacciones químicas y en el enlace químico.

En 1998, el premio Nobel de química fue compartido por Walter Kohn (uno de los que desarrollaron la teoría del funcional de la densidad) y John A. Pople, uno de los que desarrollaron la serie de programas *Gaussian* y las ampliamente usadas bases gausianas, el método de Pariser-Parr-Pople y los métodos CNDO e INDO, y uno de los primeros en aplicar los métodos PP y CC para cálculos moleculares. El comité Nobel remarcó que la química cuántica computacional estaba "revolucionando el mundo de la química."

En 1929, Dirac escribió: "Las leyes de la física que subyacen en la teoría matemática de ... la química en su totalidad, son, pues, completamente conocidas, y la única dificultad existente es que la aplicación de estas leyes conduce a ecuaciones demasiado complicadas de resolver". La aplicación de computadores digitales de alta velocidad a la química cuántica ha permitido superar, en un grado significativo, las dificultades señaladas por Dirac. Desde luego, solamente han sido tratados con éxito por la mecánica cuántica una pequeña fracción de problemas químicos importantes, pero las perspectivas futuras son brillantes.

Los cálculos ab initio y del funcional de la densidad son usados ahora de forma rutinaria por muchos químicos como guía válida para el trabajo experimental, y están revolucionando la forma de hacer química. El futuro de la química cuántica y el futuro de la química están inextricablemente unidos.

PROBLEMAS

1.1 (a) Escriba la reacción de separación de enlaces para el ciclopropeno. (b) Las energías calculadas ab initio 6-31G*, en hartrees, son: −152.91596 para CH_3CHO, −40.19517 para CH_4, 79.22875 para C_2H_6, y 113.86633 para H_2CO. Las energías vibracionales en el punto cero, en hartrees, son: 0.05298

para CH_3CHO, 0.04320 para CH_4, 0.07214 para C_2H_6, y 0.02567 para H_2CO. Calcule el ΔH_0° predicho por la base 6-31G* para la reacción de separación de enlaces del CH_3CHO en fase gaseosa y compárelo con el valor experimental de 11.5 kcal/mol.

Apéndice

TABLA A.1 Constantes físicas[a]

Constante y símbolo[b]		Valor SI	Valor CGS
Velocidad de la luz en el vacío	c	2.99792458×10^{8} m/s	$2.99792458 \times 10^{10}$ cm/s
Carga del protón	e	1.602177×10^{-19} C	
	e'		4.803207×10^{-10} statC
Permitividad del vacío	ε_0	$8.8541878 \times 10^{-12}$ C^2/N-m^2	
Constante de Avogadro	N_A	6.02214×10^{23} mol^{-1}	6.02214×10^{23} mol^{-1}
Masa del electrón en reposo	m_e	9.10939×10^{-31} kg	9.10939×10^{-28} g
Masa del protón en reposo	m_p	1.672623×10^{-27} kg	1.672623×10^{-24} g
Masa del neutrón en reposo	m_n	1.674929×10^{-27} kg	1.674929×10^{-24} g
Constante de Planck	h	6.62608×10^{-34} J s	6.62608×10^{-27} erg s
Constante de Faraday	F	96485.3 C/mol	
Permeabilidad del vacío	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ N C^{-2} s^2	
Radio de Bohr	a_0	5.291772×10^{-11} m	0.5291772×10^{-8} cm
Magnetón de Bohr	β_e	9.27402×10^{-24} J/T	
Magnetón nuclear	β_N	5.05079×10^{-27} J/T	
Valor de g para el electrón	g_e	2.0023193044	2.0023193044
Valor de g para el protón	g_p	5.585695	5.585695
Constante de los gases	R	8.3145 J/mol-K	8.3145×10^{7} erg/mol-K
Constante de Boltzmann	k	1.38066×10^{-23} J/K	1.38066×10^{-16} erg/K
Constante gravitacional	G	6.673×10^{-11} m^3/kg-s^2	6.673×10^{-8} cm^3/g-s^2

[a] Tomadas de E. R. Cohen y B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.*, **59**, 1121 (1987).

[b] $F = N_A e$, $e' = e/(4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$, $a_0 = \hbar^2/m_e e'^2 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$, $\beta_e = e\hbar/2m_e$, $\beta_N = e\hbar/2m_p$, $\hbar = h/2\pi$, $k = R/N_A$

TABLA A.2 Factores de conversión de energía[a]

1 erg = 10^{-7} J
1 cal = 4.184 J
1 eV = 1.602177×10^{-19} J = 1.602177×10^{-12} erg $\hat{=}$ 23.0605 kcal/mol
1 hartree = 4.35975×10^{-18} J = 27.2114 eV $\hat{=}$ 627.510 kcal/mol

[a] El símbolo $\hat{=}$ significa "corresponde a."

TABLA A.3 Masas isotópicas relativas

Isótopo	Masa atómica	Isótopo	Masa atómica
^{1}H	1.0078250	^{16}O	15.994915
^{2}H	2.014102	^{32}S	31.972071
^{12}C	12.000...	^{35}Cl	34.968853
^{13}C	13.003355	^{37}Cl	36.965903
^{14}N	14.003074	^{127}I	126.90447

TABLA A.4 Alfabeto griego

Alfa	A	α	Iota	I	ι	Rho	P	ρ
Beta	B	β	Kappa	K	κ	Sigma	Σ	σ
Gamma	Γ	γ	Lambda	Λ	λ	Tau	T	τ
Delta	Δ	δ	My	M	μ	Ípsilon	Υ	υ
Épsilon	E	ε	Ny	N	ν	Phi	Φ	ϕ
Zeta	Z	ζ	Xi	Ξ	ξ	Ji	X	χ
Eta	H	η	Ómicron	O	o	Psi	Ψ	ψ
Theta	Θ	θ	Pi	Π	π	Omega	Ω	ω

TABLA A.5 Integrales

$$\int x \operatorname{sen} bx\, dx = \frac{1}{b^2}\operatorname{sen} bx - \frac{x}{b}\cos bx \tag{A.1}$$

$$\int \operatorname{sen}^2 bx\, dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4b}\operatorname{sen}(2bx) \tag{A.2}$$

$$\int x \operatorname{sen}^2 bx\, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x}{4b}\operatorname{sen}(2bx) - \frac{1}{8b^2}\cos(2bx) \tag{A.3}$$

$$\int x^2 \operatorname{sen}^2 bx\, dx = \frac{x^3}{6} - \left(\frac{x^2}{4b} - \frac{1}{8b^3}\right)\operatorname{sen}(2bx) - \frac{x}{4b^2}\cos(2bx) \tag{A.4}$$

$$\int x e^{bx}\, dx = \frac{e^{bx}}{b^2}(bx - 1) \tag{A.5}$$

$$\int x^2 e^{bx}\, dx = e^{bx}\left(\frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3}\right) \tag{A.6}$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-qx}\, dx = \frac{n!}{q^{n+1}}, \qquad n > -1, q > 0 \tag{A.7}$$

$$\int_0^\infty e^{-bx^2}\, dx = \frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{b}\right)^{1/2}, \qquad b > 0 \tag{A.8}$$

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-bx^2}\, dx = \frac{1 \cdot 3 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}}\left(\frac{\pi}{b^{2n+1}}\right)^{1/2}, \qquad b > 0,\ n = 1, 2, 3, \ldots \tag{A.9}$$

$$\int_t^\infty z^n e^{-az}\, dz = \frac{n!}{a^{n+1}} e^{-at}\left(1 + at + \frac{a^2t^2}{2!} + \cdots + \frac{a^n t^n}{n!}\right), \qquad n = 0, 1, 2, \ldots,\ a > 0 \tag{A.10}$$

Bibliografía

Acton, F. S., *Numerical Methods That Work*, Harper & Row, 1970.

Anderson, J. M., *Mathematics for Quantum Chemistry*, Benjamin, 1966.

Anderson, J. M., *Introduction to Quantum Chemistry*, Benjamin, 1969.

Atkins, P. W., y R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, 3ª ed., Oxford University Press, 1997.

Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, 1990.

Ballentine, L. E., *Quantum Mechanics*, Prentice Hall, 1990.

Bates, D. R., ed., *Quantum Theory*, 3 vols., Academic Press, 1961.

Bethe, H. A., y R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*, 3ª ed., Ed. Benjamin-Cummings, 1985.

Bethe, H. A., y E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- y Two-Electron Atoms*, Academic Press, 1957.

Burkert, U., y N. L. Allinger, *Molecular Mechanics* (ACS Monograph Nº. 177), American Chemical Society, 1982.

Carsky, P., y M. Urban, *Ab Initio Calculations*, Springer-Verlag, 1980.

Chase, M. W., et al., *JANAF Thermochemical Tables*, 3ª ed., American Chemical Society, 1985.

Christoffersen, R. E., *Basic Principles y Techniques of Molecular Quantum Mechanics*, Ed. Springer Verlag, 1989.

Clark, T., *A Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, 1985.

Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, 3ª ed., Wiley, 1990.

Dicke, R. H., y J. P. Wittke, *Introduction to Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, 1960.

Dirac, P. A. M., *The Principles of Quantum Mechanics*, 4ª ed., Oxford University Press, 1958.

Dykstra, C. E., *Introduction to Quantum Chemistry*, Prentice Hall, 1994.

Eyring, H., J. Walter, y G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1944.

Fong, P., *Elementary Quantum Mechanics*, Addison-Wesley, 1962.

Foresman, J. B., y Æ. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2ª ed., Gaussian, 1996.

Halliday, D., y R. Resnick, *Physics*, 3ª ed., Wiley, 1978.

Hameka, H. F., *Quantum Mechanics*, Wiley, 1981.

Hanna, M. W., *Quantum Mechanics in Chemistry*, 3ª ed., Benjamin, 1981.

Hehre, W. J., *Practical Strategies for Electronic Structure Calculations*, Wavefunction, 1995.

Hehre, W. J., L. Radom, P. v. R. Schleyer, y J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, 1986.

Jammer, M., *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1966.

Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, 1999.

Johnson, C. S., y L. G. Pedersen, *Problems y Solutions in Quantum Chemistry y Physics*, Addison-Wesley, 1974.

Jørgensen, P., y J. Oddershede, *Problems in Quantum Chemistry*, Addison-Wesley, 1983.

Karplus, M., y R. N. Porter, *Atoms y Molecules*, Benjamin, 1970.

Kauzmann, W., *Quantum Chemistry*, Academic Press, 1957.

Kemble, E. C., *The Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1937; Dover, 1958.

Leach, A. R., *Molecular Modelling*, Addison Wesley, 1997.

Levine, I. N., *Molecular Spectroscopy*, Wiley, 1975.

Levine, I. N., *Physical Chemistry*, 4^a ed., McGraw-Hill, 1995.

Lowe, J. P., *Quantum Chemistry*, 2^a ed., Academic Press, 1993.

Margenau, H., y G. M. Murphy, *The Mathematics of Physics y Chemistry*, 2ª ed., Van Nostrand Reinhold, 1956.

McQuarrie, D. A., *Quantum Chemistry*, University Science, 1983.

McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics*, Addison Wesley, 1976.

Merzbacher, E., *Quantum Mechanics*, 2^a ed., Wiley, 1970.

Messiah, A., *Quantum Mechanics*, vols. 1 y 2, Halsted, 1963.

Mulliken, R. S., y W. C. Ermler, *Diatomic Molecules*, Academic Press, 1977.

Mulliken, R. S., y W. C. Ermler, *Polyatomic Molecules*, Academic Press, 1981.

Murrell, J. N., y A. J. Harget, *Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules*, Wiley-Interscience, 1971.

Murrell, J. N., S. F. A. Kettle, y J. M. Tedder, *Valence Theory*, 2ª ed., Wiley, 1970.

Offenhartz, P. O'D., *Atomic y Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.

Park, D., *Introduction to the Quantum Theory*, 2ª ed., McGraw-Hill, 1974.

Parr, R. G., *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, Benjamin, 1963.

Parr, R. G., y W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms y Molecules*, Oxford University Press, 1989.

Pauling, L., y E. B. Wilson, Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935; Dover, 1985.

Pilar, F. L., *Elementary Quantum Chemistry*, 2^a ed., McGraw-Hill, 1990.

Pople, J. A., y D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.

Press, W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, y B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, 2^a ed., Cambridge University Press, 1992.

Salem, L., *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, Benjamin, 1966.

Schaefer, H. F., ed., *Applications of Electronic Structure Theory* (vol. 4 de *Modern Theoretical Chemistry*, W. Miller et al., eds.), Plenum, 1977.

Schaefer, H. F., *The Electronic Structure of Atoms y Molecules*, Addison-Wesley, 1972.

Schaefer, H. F., ed., *Methods of Electronic Structure Theory*, Plenum 1977.

Schleyer, P. v. R., ed., *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Wiley, 1998.

Schonland, D. S., *Molecular Symmetry*, Van Nostrand Reinhold, 1965.

Segal, G. A., ed., *Semiempirical Methods of Electronic Structure Calculation, Parts A y B*, Plenum, 1977.

Shoup, T. E., *Applied Numerical Methods for the Microcomputer*, Prentice-Hall, 1984.

Simons, J., y J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*, Oxford University Press, 1997.

Slater, J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*, vols. I y II, McGraw-Hill, 1960.

Slater, J. C., *Quantum Theory of Molecules y Solids*, vol. I, *Electronic Structure of Molecules*, McGraw-Hill, 1963.

Sokolnikoff, I. S., y R. M. Redheffer, *Mathematics of Physics y Modern Engineering*, 2ª ed., McGraw-Hill, 1966.

Strang, G., *Linear Algebra y its Applications*, 3ª ed., Harcourt, Brace, Jovanovich, 1988.

Streitwieser, A., Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, 1961.

Szabo, A., y N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, rev. ed., McGraw-Hill, 1989; Dover, 1996.

Taylor, A. E., y W. R. Mann, *Advanced Calculus*, 3ª ed., Wiley, 1983.

Whitaker, A., *Einstein, Bohr y the Quantum Dilemma*, Cambridge Univ. Press, 1996.

Wilson, E. B., Jr., J. C. Decius, y P. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955.

Wilson, S., *Electron Correlation in Molecules*, Oxford University Press, 1984.

Yarkony, D. R., ed., *Modern Electronic Structure Theory*, World Scientific, 1995.

Respuestas a problemas seleccionados

1.1 (a) 1.867×10^{-19} J; (b) 5×10^{17}. **1.2** 3.32 Å. **1.3** (a) 3.45 eV; (b) 451 nm. **1.4** (a) 2.22×10^{-6} grados ; (b) 2.22 nm. **1.6** $2mb^2x^2$. **1.7** $3c\hbar^2/m = 6.67 \times 10^{-20}$ J. *Pista:* Use la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. **1.8** (a) 3.29×10^{-6}; (b) 0.0753; (c) en $x = 0$. (d) *Pista:* Use el cambio de variable $z = -x$ en una de las integrales y la integral (A.7) del Apéndice. **1.9** $4.978 \times 10^{\ 6}$. **1.10** 0.000216. **1.11** (a) La distribución de Maxwell de velocidades moleculares. **1.12** Ninguna; la función (c) no está normalizada. **1.13** (a) 1/3; (b) 1/2. **1.14** 2.24, 0.0126. **1.15** $1 - 2(13)12/(26)25 - 13/25$. **1.16** $490/1485 = 0.33$. **1.19** (a) -1; (b) $-i$; (c) 1; (d) 1; (e) $17 + 7i$; (f) $-0.1 - 0.7i$. **1.20** (b), (d), y (e) son imaginarios. **1.21** (a) -4; (b) $2i$; (c) $6 - 3i$; (d) $2e^{i\pi/5}$. **1.22** (a) $1, \pi/2$; (b) $2, \pi/3$; (c) $2, 4\pi/3$; (d) $5^{1/2}, 296.6°$. **1.23** (a) $e^{i\pi/2}$; (b) $e^{-i\pi}$; (c) $5^{1/2}e^{5.176i}$; (d) $2^{1/2}e^{i5\pi/4}$. **1.25** (a) $1, -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{3i}, -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{3i}$. **1.27** (a) g cm/s^2; (b) g cm^2/s^2; (c) g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ s^{-1}; (d) kg m s^{-2}; (e) kg m^2 s^{-2}. **1.28** 4.05×10^4 dinas = 0.405 N. **1.29** (a) V. (b) F. (c) F. (d) V. (e) F. (f) V.

2.1 (a) $y = c_1e^{-3x} + c_2e^{2x}$; (b) $c_1 = -1/5$, $c_2 = 1/5$. **2.2** (b) $y - ae^x + bxe^x$. **2.3** (a) lineal; (b) lineal; (c) no lineal. **2.4** 3.0×10^{26}. **2.5** (a) $\frac{1}{4} - (2n\pi)^{-1}\,\text{sen}\,(n\pi/2)$; (b) 3; (c) $\frac{1}{4}$; (d) el principio de correspondencia. **2.6** (a) 655; (b) 159. **2.7** (a) 1.8×10^{-17} J; (b) 11 nm; (c) UV. **2.8** 1.8×10^{-7} cm. **2.9** 4. **2.10** 3 y 2. **2.11** 1.0×10^{13}s^{-1}. **2.12** Se obtienen las mismas energías y funciones de onda (aunque la expresión matemática de ψ parezca distinta). **2.15** 323 nm. **2.17** $e^{-iEt/\hbar}$ multiplicado por la ecuación (2.30). **2.21** 2. **2.22** 4.02 eV, 13.6 eV. **2.24** 0.264 nm. **2.25** 0.347 nm, 0.521 nm. **2.29** (a) F. (b) F. (c) V. (d) F. (e) V. (f) F.

3.1 (a) $-2x\,\text{sen}\,(x^2 + 1)$; (b) $5\,\text{sen}\,x$; (c) $\text{sen}^2\,x$; (d) x; (e) $-1/x^2$; (f) $36x^3 + 24x$. **3.2** (a) operador; (b) función; (c) función; (d) operador; (e) operador; (f) función **3.5** (a) $20x^3$; (b) $6x^3$; (c) $x^2f'' + 4xf' + 2f$; (d) x^2f''. **3.6** *Pista:* Lea la definición de igualdad entre operadores. **3.10** $\hat{A}$ y $\hat{B}$ son lineales y conmutan. **3.11** $\hat{1}$. **3.12** (a) lineal; (b) no lineal; (c) lineal; (d) no lineal; (e) lineal. **3.13** (a) El conjugado complejo; (b) *Pista:* considere un operador que sea el producto de tres operadores. **3.16** (a) $-cosz$; (b) $2a + (4ax + 2b)d/dx$; (c) 0. **3.20** (a) sí; (b) $1/p$; (c) $1/(p - a)$. **3.21** (a) sí; (b) $1 - 2x$. **3.23** (a) sí, 1; (b) no; (c) sí, -1; (d) sí, -1; (e) sí, -1. **3.24** Las funciones propias son las ecuaciónes (2.30) cambiando E por los valores propios k, donde $k \geq 0$. **3.26** (a) $i\hbar^3\partial^3/\partial y^3$; (b) $-i\hbar(x\partial/\partial y - y\partial/\partial x)$. **3.27** (a) $i\hbar$; (b) $2\hbar\partial/\partial x$; (c) 0; (d) 0; (e) $(\hbar^2/m)\partial/\partial x$; (f) $2yz\hbar^2\partial/\partial x$. **3.28** (a) $\int_0^2 |\psi(x,t)|^2\,dx$. (b) *Pista:* Pruebe a hacer el Problema 3.31. **3.29** (a) longitud $^{1/2}$. **3.30** 7.58×10^{14} s ^{1}. **3.31** (a) 0.0108; (b) 0.306; (c) 0.306. **3.32** Para (b), $n_x^2h^2/4a^2$. Para (c), $n_z^2h^2/4c^2$. **3.36** (a) 17; (b) 6. **3.37** (a) no degeneradas; (b) 6; (c) 4. **3.38** (a), (c), (d), (g). **3.39** (a) $a/2$; (b) $b/2$, $c/2$; (c) 0; (d) $(1 - 3/2n_x^2\pi^2)a^2/3$, no, sí. **3.40** (a) no; (b) sí; (c) sí; (d) sí; (e) no. **3.42** (a) V. (b) F. (c) F. (d) F. (e) F. (f) F. (g) F. (h) F. (i) V. (j) V. (k) V. (l) F. (m) V. (n) F. **3.43** (b) 12.

4.2 (a) $\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n x^{2n+1}/(2n+1)!$; (b) $\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n x^{2n}/(2n)!$. **4.3** (a) $\sum_{n=0}^{\infty} x^n/n!$. **4.5** (a) $c_{n+2} = (n^2 + n - 3)c_n/(n+1)(n+2)$; (b) $c_4 = -3c_0/8$, $c_5 = -3c_1/40$. **4.6** (a) impar; (b) par; (c) impar; (d) sin paridad; (e) par; (f) impar; (g) sin paridad; (h) par. **4.9** (c) 0. **4.12** $h\nu/4$, $h\nu/4$. **4.13** $\pm(\alpha/9\pi)^{1/4}(2\alpha^{3/2}x^3 - 3\alpha^{1/2}x)e^{-\alpha x^2/2}$. **4.14** $e^{-\alpha x^2/2}(1 - 4\alpha x^2 + \frac{4}{3}\alpha^2x^4)$. **4.16** $x = \pm\alpha^{-1/2}$. **4.18** (a) $(v_x + \frac{1}{2})h\nu_x + (v_y + \frac{1}{2})h\nu_y + (v_z + \frac{1}{2})h\nu_z$; (b) 1, 3, 6, 10. **4.22** $(2n + \frac{3}{2})h\nu, n = 0, 1, 2, \ldots$. **4.24** (a) 4.80 mdin/Å= 480 N/m; (b) 2.87×10^{-20} J; (c) 6.20×10^{13} Hz. **4.26** (a) 2989.96 cm ^{1}, 52.0

cm^{-1}; (b) 8346.0 cm^{-1}. **4.27** (a) 0.00142, 0.0160; (b) 0.159, 0.314. **4.30** Para $s_r = 0.01$, $E/(\hbar^2/ml^2) = 4.93480218$, 19.73920752, 44.41320520. **4.31** (a) $s_r = 0.01$ y $x_{r,\text{máx}} - x_{r,\text{mín}} = 4$ dan los resultados $E/(\hbar/ml^2) = 2.772516$ y 10.605119. El método no permite encontrar una tercera energía por debajo de 20. (b) $E_r = 3.356822$, 13.256836, 29.003101, 47.665198. (c) Para (a), $E_r = 2.814429$, 10.751612, 19.991961. Para (b), 3.413571, 13.475723, 29.452308, 48.143464. **4.32** Para $s_r = 0.05$ y x_r entre -3.5 y 3.5, $E/m^{-2/3}\hbar^{4/3}c^{1/3} = 0.66798613$, 2.39364258, 4.69678795. **4.33** Para $s_r = 0.02$ y x_r entre -3 y 3, $E/m^{-4/5}a^{1/5}\hbar^{8/5} = 0.7040487625$, 2.7315324, 5.8841762. **4.34** Para $s_r = 0.05$ y $x_{r,\text{máx}} = 10$, se obtiene $E/m^{-1/3}\hbar^{2/3}b^{2/3} = 1.855757$, 3.244607, 4.381670. **4.35** (c) Para $s_r = 0.1$ y x_r entre -6.5 y 6.5, se obtiene $E/(\hbar^2/ma^2) = -6.125015$, 3.125056, -1.125079, -0.120976. **4.36** (c) $s_r = 0.05$ y x_r entre -6.5 y 6.5 genera 12 autovalores en este rango. Los dos más bajos son $E_r =$ 0.973365 y 0.973395, y el más alto es 9.794873. **4.37** (a) Para $s_r = 0.01$, la menor E_r es 5.740086; (c) Para $s_r = 0.01$, las dos menores son $E_r = 63.869414269$ y 63.869414294. **4.42** (a) 0.16; (b) 0.12. **4.46** (b) *Pistas:* Tenga en cuenta que $\tanh ix = i \tanh x$. $E_r = V_{0r}$ no es un autovalor. Para facilitar la resolución se puede añadir una condición como $E_r > 0.001$. Para $V_{0r} = 1$, $E_r = 5.750345$, 20.236043, 44.808373, 79.459210. Para $V_{0r} = 1000$, las dos menores son 66.399924233 y 66.399924251. **4.48** (b) V es una función par con 3 nodos y mínimos en $x = \pm(4a)^{-1/4}$; $V(\pm\infty) = \infty$. (c) sí, ya que ψ no tiene nodos interiores. **4.50** (a) F. (b) V. (c) V. (d) V [Tal y como se indica tras la Eq. (2.28), se demuestra en la Sección 7.2.] (e) V.

5.3 $(3\hbar^3/i)\partial^2/\partial x^2$. **5.6** $\Delta x = (h/8\pi^2 m\nu)^{1/2}$, $\Delta p_x = (mh\nu/2)^{1/2}$, $\Delta x \Delta p_x = \hbar/2$. **5.7** $\Delta x = (5/192)^{1/2} l$, $\Delta p_x = (14)^{1/2}\hbar/l$. **5.8** 1, 0.707. **5.9** $|\mathbf{A}| = 7$, $|\mathbf{B}| = (33)^{1/2}$, $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B} = 13$, $\mathbf{A}\times\mathbf{B} = -32\mathbf{i} - 18\mathbf{j} + 10\mathbf{k}$, $\theta = 71.1°$, $\mathbf{A}+\mathbf{B} = 2\mathbf{i} + 2\mathbf{j} + 10\mathbf{k}$, $\mathbf{A}-\mathbf{B} = 4\mathbf{i} - 6\mathbf{j} + 2\mathbf{k}$. **5.10** $\arccos(-1/3) = 109.47°$. **5.11** (b) 111.6°. **5.13** $\textbf{grad}\, f = (4x - 5yz)\mathbf{i} - 5xz\mathbf{j} + (2z - 5xy)\mathbf{k}$; $\nabla^2 f = 6$. **5.14** (b) 3. **5.19** (a) $r = 5^{1/2}$, $\theta = \pi/2$, $\phi = 63.4°$; (b) $r = (10)^{1/2}$, $\theta = 18.4°$, $\phi = 180°$; (c) $r = (14)^{1/2}$, $\theta = 122.3°$, $\phi = 18.4°$; (d) $r = 3^{1/2}$, $\theta = 125.3°$, $\phi = 225°$. **5.20** (a) $x = -1$, $y = 0$, $z = 0$; (b) $x = 1.414$, $y = 0$, $z = 1.414$. **5.24** 35.3°, 65.9°, 90°, 114.1°, 144.7°. **5.32** (a) V. (b) F. (c) V. (d) V. (e) F.

6.4 $0.31c$, $0.64c$, $0.91c$, $1.20c$, $1.24c$, y $1.80c$, donde $c = 5.49 \times 10^{-12}$ erg. **6.5** (a) 1.1309 Å; (b) 230542 MHz y 345813 MHz; (c) 110189 MHz; (d) 2.945, 4.729. **6.6** Aproximadamente 252.8 GHz. **6.8** 2×10^{39}. **6.11** (a) 10941.2 Å, 2.7400×10^{14} Hz; (b) 2735 Å, 1.096×10^{15} Hz. **6.12** 3971.2 Å, 3890.2 Å, 3647.1 Å. **6.13** (b) 4340.5 Å, 4101.8 Å. **6.14** -13.598 eV. **6.15** -6.8 eV. **6.16** -108.8 eV. **6.18** $5a/Z$. **6.19** $30a^2/Z^2$. **6.22** 14. **6.23** a/Z. **6.24** En el origen (el núcleo). **6.25** 0.24. **6.26** 0.24. **6.27** Para los estados s. **6.30** (a) $-e'^2/a$; (b) $e'^2/2a$; (c) 1/137.0. **6.32** *Pista:* Tenga en cuenta que todas las direcciones del espacio son equivalentes. **6.34** (a) todos; (b) $\hat{H}, \hat{L}^2$; (c) todos; **6.35** (a) Una esfera centrada en el origen; (b) m. **6.42** Con $s_r = 0.05$ y r_r variando entre 1×10^{-12} y 6, se obtiene $E/h\nu = 1.49999984$, 3.4999985, 5.4999944, 7.499987 para $l = 0$, y 2.499986, 4.499964, 6.499933, 8.499902 para $l = 1$. **6.44** Para $s_r = 0.01$, $E/(\hbar^2/mb^2)$ vale 4.93480 para el estado más bajo con $l = 0$, y vale 10.095357 para el estado más bajo con $l = 1$ **6.46** (a) 16×10^{-173}; (b) 1.6×10^{-51}; (c) 2.9×10^{-5}. **6.49** (a) F. (b) V. (c) F. (d) V.

7.1 Sí. **7.6** $i(d/dx)$, $4\, d^2/dx^2$. **7.9** (c) y (d). **7.12** (a) Use la tabla de integrales como apoyo. (b) $\pi^3/32 \simeq 1 - 1/3^3 + 1/5^3 - 1/7^3 + 1/9^3$; $\pi^3 \simeq 31.021$; (c) -2.70%, 0.128%, -0.022%. **7.13** (b) $1 = (4/\pi)(-1 + 1/3 - 1/5 + 1/7 - \cdots)$; -27.32%, -10.35%, -6.31%, -4.52%. **7.15** (b) $2p_x, 2^{1/2}p_1 - 2p_x$ o $2p_1, 2^{1/2}2p_x - 2p_1$; $\hat{H}, \hat{L}^2$. **7.17** (c) sí; no. **7.20** Las n-ésimas raíces de 1. **7.21** (b) y (c). **7.26** (a) 0, 1, 0; (b) $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$; (c) 0, 0, 1. **7.28** Probabilidad de 2/3 para $2\hbar^2$; probabilidad de 1/3 para $6\hbar^2$. **7.31** 1/4 para $h^2/8ml^2$, 3/4 para $h^2/2ml^2$. **7.32** Use una tabla de integrales. Los resultados son $n^2h^2/8ml^2$, donde $n = 1, 2, 3, \ldots$. Las probabilidades son c_n^2, donde $c_n/(210)^{1/2} = (6 - n^2\pi^2)(\text{sen}\, n\pi)/n^4\pi^4 - (4\cos n\pi)/n^3\pi^3 - 2/n^3\pi^3$. **7.33** $\pi^6/960$. **7.36** (b) $(2mE)^{1/2}$, $-(2mE)^{1/2}$; (c) probabilidad de $|c_1|^2$ para $(2mE)^{1/2}$ y $|c_2|^2$ para $-(2mE)^{1/2}$. **7.38** (a) 1; (b) 0; (c) 1; (d) 0. **7.39** $\frac{1}{2}f(0)$. **7.43** (a) 1.47×10^{-16} s. **7.45** (a) Primera fila: 6, 2; segunda fila: $-12, -12$. (b) Primera fila: 2, 4; segunda fila: 8, -8. (c) Primera fila: 3, 0; segunda fila: 4, 1; (d) Primera fila: 6, 3; segunda fila: 0, -9; (e) Primera fila: -2, 5; segunda fila: -16, 19. **7.46** Primera fila de la matriz **CD**: $5i$, 10, 5; segunda fila: 0, 0, 0; tercera fila: $-i, -2, -1$. **CD** es una matriz 1×1 cuyo único elemento es $5i - 1$ **7.53** (a) 0; (b) $\hbar$ **7.54** (b) $13h^2/32ml^2$; (c) Use las relacciones trigonométricas de sumas y productos para evaluar la integral. $\langle x \rangle = \frac{1}{2}l + 8(3^{1/2}l/9\pi^2) \times \cos(3h^2t/8ml^2\hbar)$; $\langle x \rangle_{\text{máx}} =$

$0.656l$; $\langle x \rangle_{\text{mín}} = 0.344l$, ya que el valor del coseno oscila entre 1 y -1. **7.60** Como pista alternativa, revise la definición de operador hermítico. **7.61** (a) F. (b) V. (c) F. (d) F. (e) F. (f) V. (g) F. (h) F. (i) F. (j) F. (k) V. (l) F. (m) F. (n) V. (o) V. (p) F.

8.1 0% de error. **8.4** 1.3% de error. **8.5** (a) $\langle \phi_1|\hat{H}|\phi_1\rangle = 5.753112\hbar^2/ml^2$; (b) $5.792969\hbar^2/ml^2$. **8.6** (a) $(5/4\pi^2)(h^2/mb^2)$. **8.8** (b) $k = 1.11237244$, 0.298%. **8.9** $0.72598\hbar^{3/2}a^{1/4}/m^{3/4}$. **8.11** (a) $W = h\nu/2^{1/2}$, 41.4%. **8.13** (a) $3h^2/2\pi^2ml^2$, 21.6%. **8.14** (a) $c = 8/9\pi$, 15% de error; (b) $c = 8/729\pi$. **8.15** $20.23921\hbar^2/ml^2$. **8.17** -84. **8.19** $1, 0, 4, -1$. **8.21** -84. **8.23** (a) $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$; (b) $x = -5k$, $y = -2k$, $z = 3k$. **8.25** $1, -1$. **8.26** $5.750518\hbar^2/ml^2$, $44.809711\hbar^2/ml^2$. **8.27** 1.3%, 6.4%. **8.37** Para **A**: $\lambda = 1 + \sqrt{2}i$, $c_1 = -1/\sqrt{12} + i/\sqrt{6}$, $c_2 = \sqrt{3}/2$; $\lambda = 1 - \sqrt{2}i$, $c_1 = -1/\sqrt{12} - i/\sqrt{6}$, $c_2 = \sqrt{3}/2$. (Podrían obtenerse otros vectores propios válidos, dependiendo de la fase que se elija.) Para **B**: $\lambda = 2$, $c_1 = 0$, $c_2 = 1$; $\lambda = 2$, $c_1 = 0$, $c_2 = 1$. Para **C**: $\lambda = 4$, $c_1 = 1$, $c_2 = 0$; $\lambda = 4$, $c_1 = 0$, $c_2 = 1$. (Cualquier combinación lineal de estos vectores propios será también un vector propio.) **8.39** (a) $\lambda = 3$, $c_1 = 2/5^{1/2}$, $c_2 = 1/5^{1/2}$; $\lambda = -2$, $c_1 = 1/5^{1/2}$, $c_2 = -2/5^{1/2}$. (b) Si. Si. (c) Si. Si. (d) $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}$. **8.40** (a) $\lambda = 0$, $c_1 = i/2^{1/2}$, $c_2 = 1/2^{1/2}$; $\lambda = 4$, $c_1 = -i/2^{1/2}$, $c_2 = 1/2^{1/2}$. (b) No. Sí. (c) No. Sí. (d) $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^{\mathrm{T}}$. **8.42** $\lambda = -2$, $c_1 = 2/5^{1/2} = 0.89443$, $c_2 = 0$, $c_3 = 1/5^{1/2} = 0.44721$; $\lambda = 3$, $c_1 = -0.44721$, $c_2 = 0$, $c_3 = 0.89443$; $\lambda = 5$, $c_1 = -0.27669$, $c_2 = 0.48420$, $c_3 = 0.83006$. **8.43** Las filas de $\mathbf{A}^{-1}$ son $-1/3$, $4/15$, $-1/3$; 0, 1/5, 0; $-1/3$, $-2/15$, 1/6. **8.44** Autovalores: -3.366401, -0.185277, -0.004990, -0.000120, -0.0000011, 24.556790. Las componentes del vector propio cuyo autovalor es menor son: 0.6696, 0.4292, 0.1792, -0.0604, -0.2863, -0.4996. **8.46** Las raíces que "faltan" son números imaginarios. **8.52** (a) Con TOL = 10^{-9} y 32 funciones de base, se obtiene 45.80785, 46.11184, 113.93885, 143.35815. **8.55** Con TOL = 10^{-8} y 13 funciones de base, $E_r = 0.500000$, 1.500001, 2.500002, 3.500215, 4.500204. **8.57** Con TOL = 10^{-7} y 28 funciones de base, $E_r = -0.4733$, -0.1214, -0.0540. **8.58** (a) V. (b) V. (c) V. (d) V. (e) V.

9.1 $15\,dh^2/64\pi^4\nu^2m^2$. **9.2** (a) $V_0/2 - (V_0/2n\pi)[\operatorname{sen}(\frac{3}{2}n\pi) - \operatorname{sen}(\frac{1}{2}n\pi)]$; (b) $5.753112\hbar^2/ml^2$, $20.23921\hbar^2/ml^2$. **9.3** $\sum_{k\neq n} H'_{kn}\psi_k^{(0)}/(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})$, donde $\psi_k^{(0)} = (2/l)^{1/2}\operatorname{sen}(k\pi x/l)$, $E_n^{(0)} - E_k^{(0)} = (n^2 - k^2)h^2/8ml^2$, $H'_{kn} = (V_0/\pi)[A_k/(n-k) - B_k/(n+k)]$, donde $A_k = \operatorname{sen}[3(n-k)\pi/4] - \operatorname{sen}[(n-k)\pi/4]$, $B_k = \operatorname{sen}[3(n+k)\pi/4] - \operatorname{sen}[(n+k)\pi/4]$. **9.4** (b) $E^{(2)} = -0.0027338\hbar^2/ml^2$, $E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} = 5.750378\hbar^2/ml^2$. **9.6** 1.2×10^{-8} eV. **9.7** (a) $E^{(1)} = 0$ (por paridad); (b) $-(30v^2 + 30v + 11)c^2/8\alpha^2h\nu$. **9.8** -12.86 eV. **9.9** $E^{(0)} = -77.5$ eV; $E^{(1)} = 0$. **9.10** A la primera potencia. **9.11** $3a/2\zeta$. **9.12** (a) $(5 \pm 5^{1/2})b$. **9.16** (b) $E^{(1)} = (1 + 2/\pi)^2b/4$ para el estado fundamental. $E^{(1)} = (1 + 2/\pi)b/4$, $(1 + 2/\pi)b/4$ para los estados del primer nivel excitado. **9.17** $0, 0, \pm 3e\mathcal{E}a_0$; $2p_1, 2p_{-1}$, $2^{-1/2}(2s \mp 2p_0)$. **9.18** $1s3s$, dos niveles no degenerados; $1s3p$, dos niveles con degeneración 3; $1s3d$, dos niveles con degeneración 5. **9.20** -27.2 eV. **9.22** a. **9.26** (a) V. (b) F. (c) F. (d) F.

10.1 54.7° (observe que la componente en el plano xy es mayor que la componente z). **10.3** (c) La ecuación no es válida cuando $s = 3/2$. **10.6** (1) Sin simetría. (2) Antisimétrica. (3) Simétrica. (4) Sin simetría. (5) Simétrica. (6) Simétrica. **10.8** Estado fundamental: $1s(1)1s(2)1s(3)$. **10.9** (a) $2^{-1/2}(1 - \hat{P}_{12})$. **10.10** Uno de mis estudiantes dió esta respuesta: "Se usa un permanente para introducir la onda en la función." **10.14** $2J_{1s2s} + J_{1s1s}$. **10.15** 1.61×10^{-23} J/T. **10.16** (b) 2.80×10^{10} Hz; (c) 42.58 MHz. **10.18** (a) $\frac{1}{2}\hbar$ o $-\frac{1}{2}\hbar$; (b) $(\alpha + \beta)/2^{1/2}$, $(\alpha - \beta)/2^{1/2}$; (c) 0.5 para $\frac{1}{2}\hbar$, 0.5 para $-\frac{1}{2}\hbar$. **10.21** (d) los autovalores son $\frac{1}{2}\hbar$ y $-\frac{1}{2}\hbar$. **10.22** (a) F. (b) V. (c) F. (d) F.

11.1 (a) $2n^2$; (b) $4l + 2$; (c) 2; (d) 1. **11.5** 22. **11.9** 11/2, 9/2, 7/2, 5/2; (b) 11/2, 9/2, 9/2, 7/2, 7/2, 5/2, 5/2, 3/2, 3/2, 1/2. **11.11** (a) ^1F, ^1G, ^1H, ^3F, ^3G, ^3H; (c) ^2D, ^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^4P, ^4D, ^4F, ^2P, ^2D, ^2F. **11.12** (a), (c), (e), (f). **11.14** (a) 45°, (b) 70.53°, 70.53°, 70.53°, 180°. (c) 90°. **11.15** $15\hbar^2/4$, $\frac{1}{2}\hbar$. **11.17** B, N, F. **11.18** (a) 28; (b) 1; (c) 9; (d) 10. **11.19** (a) 15; (b) 36. **11.20** (a) 2; (b) 1, 3; (c) 4, 2; (d) 8, 6, 4, 2; (e) 1, 3; (f) 2. **11.21** (a) $^1S_0$, 1; (b) $^2S_{1/2}$, 2; (c) $^3F_4$, 9; $^3F_3$, 7; $^3F_2$, 5; (d) $^4D_{7/2}$, 8; $^4D_{5/2}$, 6; $^4D_{3/2}$, 4; $^4D_{1/2}$, 2. **11.22** (a) $6^{1/2}\hbar$; (b) $2^{1/2}\hbar$; (c) $(12)^{1/2}\hbar$. **11.23** $^2S_{1/2}$, $^1S_0$, $^2S_{1/2}$, $^1S_0$, $^2P_{1/2}$, $^3P_0$, $^4S_{3/2}$, $^3P_2$, $^2P_{3/2}$, $^1S_0$. **11.24** $^2D_{3/2}$, $^3F_2$, $^4F_{3/2}$, $^7S_3$, $^6S_{5/2}$, $^5D_4$, $^4F_{9/2}$, $^3F_4$, $^2S_{1/2}$, $^1S_0$. Cobalto. **11.28** 64089.8, 75254.0, 105798.7, 64073.4, 64074.5, 75237.6, 75238.9, 75239.7, 105782.3, 64043.5, 64046.4, 64047.5, 75210.6, 75211.9, 105755.3, 87685, 109685, 98230 cm^{-1}. **11.29** No. **11.31** 4.5×10^{-5} eV. **11.32** 7.7×10^{-6} eV. **11.38** (a) V. (b) V. (c) F. (d) F. (e) F.

12.1 Gana el primer jugador. La estrategia para ganar viene descrita en H. E. Dudeney, *Amusements in Mathematics*, Dover, New York, 1958. **12.2** (a) $2\sigma_v, C_2$; (b) $3\sigma_v, C_3$; (c) $C_3, 3\sigma_v$; (d) σ; (g) ninguno. **12.3** (a) $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}'_v$, $\hat{C}_2$, $\hat{E}$; (b) $\hat{\sigma}_v$, $\hat{\sigma}'_v$, $\hat{\sigma}''_v$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{E}$; (c) igual que (b); (d) $\hat{\sigma}$, $\hat{E}$; (g) $\hat{E}$. **12.4** (a) $\hat{E}$; (b) $\hat{\sigma}$; (c) $\hat{C}_2$; (d) $\hat{C}_2$; (h) $\hat{i}$. **12.5** (a) Una rotación $\hat{C}_2$ alrededor de la linea que pasa por F_3 y F_5. **12.6** (a) Sí. (b) No. (c) Sí. **12.7** (a) Se extiende a lo largo del eje C_2; (b) se extiende a lo largo del eje C_3; (e) es cero; (g) no da información. **12.9** (a) La matriz unitaria de orden 3. (b) Una matriz diagonal cuyos elementos son $1, 1, -1$. (c) Una matriz diagonal cuyos elementos son $-1, 1, 1$. (d) Una matriz diagonal cuyos elementos son $1, -1, 1$. **12.11** (b) No, ya que no todos sus autovalores son reales. **12.15** 10, 3, $1\overline{4}$. **12.16** (a) Sí. (b) No. **12.17** (a) $\mathcal{T}_d$; (b) $\mathcal{C}_{3v}$; (c) $\mathcal{C}_{2v}$; (d) $\mathcal{C}_{3v}$; (e) $\mathcal{O}_h$; (f) $\mathcal{C}_{4v}$; (g) $\mathcal{D}_{4h}$; (h) $\mathcal{C}_{3v}$. **12.18** (a) $\mathcal{D}_{2h}$. **12.19** (a) $\mathcal{D}_{6h}$; (b) $\mathcal{C}_{2v}$; (c) $\mathcal{C}_{2v}$; (d) $\mathcal{C}_{2v}$; (e) $\mathcal{D}_{2h}$. **12.20** (a) $\mathcal{C}_{\infty v}$. **12.21** (a) $\mathcal{O}_h$; (b) $\mathcal{C}_{4v}$. **12.23** La respuesta no es $\mathcal{D}_2$. **12.24** (a) $\mathcal{C}_{4v}$; (b) $\mathcal{C}_{\infty v}$; (c) $\mathcal{D}_{4h}$; (d) $\mathcal{C}_{4v}$; (e) $\mathcal{D}_{\infty h}$. **12.25** (a) El tetraedro regular. **12.26** $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_s, \mathcal{C}_n, \mathcal{C}_{nv}$. **12.27** $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_n, \mathcal{D}_n, \mathcal{T}$, $\mathcal{O}$, $\mathcal{S}$. **12.29** (a) 6; (b) 2; (c) ∞.

13.1 432.07 kJ/mol. **13.2** 15.425 eV. **13.3** (a) 4.61 eV; (b) 4.48 eV. **13.4** (b) 2.5151 eV. **13.8** Para $s_r = 0.01$ y x_r entre -0.70 y 0.80, se obtiene 107.02, 319.68, 530.51, 739.51, 946.66, 1151.98 cm^{-1}. **13.10** Para $s_r = 0.01$ y x_r entre -0.35 y 1.0, se obtiene 2177.7, 6291.5, 10133, 13715, 17049. 20142 cm^{-1}. **13.14** (a) 1836.15; (b) -1; (c) 2π; (d) -2; (e) 4.134×10^{16} (una unidad de tiempo atómico $= \hbar a_0/e'^2 = 2.419 \times 10^{-17}$ s); (f) 137.036; (g) -0.49973; (h) 0.3934. **13.15** (a) elipsoides de revolución; (b) semiplanos. **13.20** En $R = 0.5$, $k = 1.78$ y $U = 0.2682_4$. En $R = 1.0$, $k = 1.54$ y $U = -0.4410_0$. En $R = 2.0$, $k = 1.24$ y $U = -0.5865_1$. **13.21** $k = 1.238_0$ y $R = 2.003_3$. **13.23** (a) 0.998948, 1.001049; (b) 0.995439, 1.010694; (c) 1.028419, 1.015963; (g) 1.979895, 0.420001. **13.25** $-(3k^3/\pi)^{1/2}e^{-kr}\cos\theta$. **13.26** La k óptima es 1.334 (resolver por tanteo la ecuación de cuarto grado para k); $D_e = 0.0798$ hartree. (a) 3.8%; (b) 2.1%; (c) 22.2%. **13.28** (a) Li_2; (b) C_2; (c) O_2^+; (d) F_2^+ (de hecho, la D_e del Li_2^+ es mayor que la del Li_2). **13.29** (a) 1; (b) 3; (c) 6; (d) 2. **13.30** (a) $^1\Sigma^-$; (b) $^3\Sigma^+$; (c) $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_0$; (d) $^1\Phi_3$. **13.33** (l) $1\frac{1}{2}$, 1, $^2\Pi_u$; (m) 2, 0, $^1\Sigma_g^+$; (n) $2\frac{1}{2}$, 1, $^2\Sigma_g^+$. **13.34** (a) 0, $^1\Sigma^+$; (b) 0, $^1\Sigma^+$; (c) 0, $^1\Sigma^+$; (d) 1, $^2\Sigma^+$; (e) 1, $^2\Pi$; (f) 1, $^2\Pi$. **13.35** $j + k$ debe resultar un número par. **13.36** El EV. **13.56** Los cálculos convergen al mismo resultado final. **13.57** (b) 4 en cada caso, excepto para -1, que necesita 5. **13.58** 3.60 electrones/bohr^3, 0.0990 electrones/bohr^3. **13.62** (a) F. (b) F. (c) V. **13.63** 4.56 eV, 11.3 D. **13.64** (a), (c), (f), (g). **13.67** (a) 8, 8; (b) 10, 6.

14.1 (b) 0; (c) -2; (d) 3/2. **14.2** Estado 1. **14.4** (a) $\langle V\rangle = (5\zeta/8 - 2Z\zeta)e'^2/a_0$, $\langle T\rangle = \zeta^2 e'^2/a_0$. **14.5** $\langle V\rangle = 3\frac{1}{3}$ eV. **14.10** -31.95 eV, -63.90 eV, -83.33 eV, 31.95 eV. **14.12** (a) $Z/n^2 a$. **14.13** $(v + \frac{1}{2})h\nu m$. **14.15** 1.8, 4.1, 6.9, y 10 Å. La fórmula general es: $R_e[(Z_aZ_b)^{1/2} - Z_a]$.

15.2 1, 1, 1, 1; 1, 1, -1, -1; 1, -1, 1, -1; 1, -1, -1, 1; donde los autovalores de simetría están en el orden $\hat{E}, \hat{C}_2(z), \hat{C}_2(y), \hat{C}_2(x)$. **15.3** (b) 2. **15.4** (a) 56. **15.5** (a) 35; (b) 65; (c) 95; (d) 125; (e) 115. **15.6** (a) 540; (b) 900; (c) 1404. **15.10** El CO_2, por ejemplo. **15.11** 4. **15.12** (a) a_1: H_11s+ H_21s, C1s, C2s, C2p_z, O1s, O2s, O2p_z. b_1: C2p_x, O2p_x. b_2: C2p_y, O2p_y, H_11s− H_21s. (b) Diez σ, dos π; siete σ, un π. (c) Respuesta parcial: para i(C): C1s; para $b(CH_1)$: H_11s, C2s, C2p_y, C2p_z; para l_1(O): O2s, O2p_y, O2p_z. (d) 7×7. **15.13** Hay nueve orbitales a_1, nueve b_2, dos b_1, y dos a_2. **15.16** (c). **15.19** $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$ contribuyen a los OM a_1. El $3d_{yz}$ contribuye al $1b_2$. El $3d_{xz}$ contribuye al $1b_1$. **15.25** Intercambia los subíndices 1 y 3 para las especies con simetría b. **15.26** (a) No. **15.27** Respuesta parcial: $1a_g \approx g_2$; $1b_{1u} \approx g_6$; $2a_g \approx g_3 + g_1$; $2b_{1u} \approx g_5 + g_7 - g_8$, donde los coeficientes están omitidos. **15.28** (a) Gradiente: $2c_1x\mathbf{i} + 2c_2y\mathbf{j} + 2c_3z\mathbf{k}$. Filas del hesiano: $2c_1$ 0 0; 0 $2c_2$ 0; 0 0 $2c_3$. **15.29** (a) $R_{CH} = 1.09$ Å, $R_{CO} = 1.43$ Å, $R_{OH} = 0.96$ Å, ∠HCH = 109.5°, ∠HCO = 109.5°, ∠COH es un poco menor de 109.5°, D(HCOH) = 60°. (b) $R_{CH} = 1.08$ Å, $R_{CC} = 1.34$ Å, ∠HCH es un poco menor de 120°, ∠HCC es un poco mayor de 120°. **15.30** (a) Un punto estacionario. (b) Un punto de silla. **15.31** (a) $x = 1, y = 2$. **15.33** Filas: 0 0.96 0.96; 0.96 0 1.51; 0.96 1.51 0 (distancias en angstroms). **15.34** (a) V. (b) V. (c) V. (d) V. **15.35** (a) 0.14 kJ/mol; (b) 1.10 kJ/mol; (c) 0.0015 kJ/mol. **15.36** (a) 10.49 eV; (b) 10.18 eV, 234.8 kcal/mol; (c) 222.6 kJ/mol, 222.2 kJ/mol incluyendo las contribuciones vibracionales (Problema 15.35). **15.37** (a) Filas: C1; X2 1 1.0; O3 1 1.16 2 90.0; O4 1 1.16 2 90.0 3 180.0 (los puntos y comas no están presentes en la matriz Z). (b) C1; H2 1 1.09; H3 1 1.09 2 109.47; H4 1 1.09 2 109.47 3 120.0; H5 1 1.09 2 109.47 3 −120.0 (c) C1; O2 1 1.22; H3 1 1.08 2 120.0; H4 1 1.08 2 120.0 3 180.0 (d) N1; X2 1 1.0; H3 1 1.01 2 109.0; H4 1 1.01 2 109.0 3 120.0; H5 1 1.01 2

109.0 3 −120.0 **15.39** (a) $R_{CO} = 1.207$ Å, $R_{CH} = 1.083$ Å, ∠HCO = 122.5°, ∠HCH = 114.9°, plana; 2.66 D; 1337, 1378, 1693, 1916, 3163, 3234 cm^{-1}. (b) 2.66 D. **15.40** −75.5838626 hartrees a 100°; 108.0°. **15.41** 3.02 kcal/mol. **15.42** (a) Conformación alternada. (b) Plana con D(OCOH) = 180°. **15.43** (a) La versión 3.5.1 de Chem 3D Net da una conformación alternada con $R_{CO} = 1.421$ Å. (b) Plana con D(OCOH) = 0°. **15.44** (c) 1.6 kcal/mol (el resultado experimental es 6 kcal/mol). **15.45** (a) 1.41 D, 4.55 D, 7.2 kcal/mol. (b) 6.9 kcal/mol con un factor de escala de 0.89. **15.46** (b) 0.9 kcal/mol **15.47** 0 D, 2.24 D, 2.8 kcal/mol sin energía del punto cero, 2.5 kcal/mol con la energía del punto cero. **15.48** Solo un confórmero en un mínimo local; 0.305 D. **15.49** 1.86×10^{28}. **15.50** Entre 82% y 89% para $n = 20$; entre 44% y 55% para $n = 200$. **15.51** 0.9731. **15.56** V. **15.57** (a) 1.180 Å, 16.43 eV, 378.9 kcal/mol. (b) 0.969 Å, 103.9°. **15.62** (a) $-(3\alpha/2)(3\rho/\pi)^{1/3}$. **15.68** (a) 20.47 eV, 17.04 eV, 16.38 eV. **15.75** (a) 2. **15.76** (a) 42; (b) 3. **15.79** 1.0 para H1s; 1.70 para He1s; 5.70 para C1s; 1.625 para C2s y C2p; 6.70 para N1s, 1.95 para N2s y N2p. **15.80** (a) $R_{CH} = 1.059$ Å, $R_{CN} = 1.132$ Å; $R_{NH} = 0.985$ Å, $R_{CN} = 1.154$ Å. (b) $R_{CH} = 1.155$ Å, $R_{CN} = 1.169$ Å, ∠HCN = 77.5°. **15.81** (a) Ambos confórmeros en los mínimos son planos. El estado de transición tiene D(HOCO) = 96.0° y D(HOCH) = −86.4°. 13.5 y 7.4 kcal/mol para los confórmeros de menor y mayor energía, respectivamente.

16.1 (c) 207, 332, 459, 587, 716, 844, 973 nm; 11.6%. **16.2** (a) 332 nm; (b) 465 nm. **16.4** $E = (h^2/8\pi^2 m_e R^2)J^2$, donde $J = 0, \pm1, \pm2, \ldots$, y R es el radio del círculo. **16.5** (a) $\alpha + 2^{1/2}\beta$, α, $\alpha - 2^{1/2}\beta$; $\phi_1 = \frac{1}{2}f_1 + 2^{-1/2}f_2 + \frac{1}{2}f_3$, $\phi_2 = 2^{-1/2}f_1 - 2^{-1/2}f_3$, $\phi_3 = \frac{1}{2}f_1 - 2^{-1/2}f_2 + \frac{1}{2}f_3$. (b) 0.707, 0.707; (c) 1, 1, 1; (d) 1.025, 0.318, 1.025; (e) 0.828β. **16.6** (a) Los mismos del Problema 16.5; (b) 0.707, 0.707; 0.707; 0.707; (c) $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{1}{2}$; 1.5, 1, 1.5; (d) 1.025, 0.318, 1.025; 1.025, 0.318, 1.025; (e) 0.828β, 0.828β. **16.10** $P_{12} = 1.448$, $P_{23} = 1.725$; $q_1 = 1.00$, $q_2 = 1.00$. **16.13** (a) 27 kcal/mol; (b) 1.4 eV. **16.14** 42 kcal/mol, 69 kcal/mol. **16.15** (a) $e_1 = \alpha + 3^{1/2}\beta$, $e_2 = \alpha$, $e_3 = \alpha$, $e_4 = \alpha - 3^{1/2}\beta$, $\phi_1 = 2^{-1/2}f_1 + 6^{-1/2}(f_2 + f_3 + f_4)$, $\phi_2 = 3^{-1/2}f_2 + 3^{-1/2}e^{2\pi i/3}f_3 + 3^{-1/2}e^{4\pi i/3}f_4$, $\phi_3 = 3^{-1/2}f_2 + 3^{-1/2}e^{-2\pi i/3}f_3 + 3^{-1/2}e^{-4\pi i/3}f_4$; $P_{12} = 0.577$; $q_1 = 1$, $q_2 = 1$, $q_3 = 1$, $q_4 = 1$; $F_1 = 0$, $F_2 = F_3 = F_4 = 1.155$; energía de deslocalización $= 1.464\beta$. (b) $P_{12} = P_{23} = 1.414$. *Pista:* Cada grupo de OM espacialmente perpendiculares tiene tres electrones. **16.16** $\alpha = -6.1$ eV, $\beta = -3.3$ eV; 6.9 eV. **16.17** (c) Para el azuleno, $0.0231|\beta|$, aromático. **16.18** (a) 1.40_1 Å; (b) 1.40_2 Å; (c) 1.40_9 Å. **16.19** (b) $\phi_1 = 0.301(f_1 + f_4 + f_5 + f_8) + 0.231(f_2 + f_3 + f_6 + f_7) + 0.461(f_9 + f_{10})$. **16.23** 0.84, 0.39, 0.39, 0.84; los carbonos terminales. **16.27** (a) Filas: $x + 1.5$, 0.8, 0, 0, 0.8; 0.8, x, 1, 0, 0; 0, 1, x, 1, 0; 0, 0, 1, x, 1; 0.8, 0, 0, 1, x. **16.29** (c) $\alpha + 1.33\gamma$, $\alpha + 0.80\gamma$, $\alpha + 0.80\gamma$, $\alpha - 1.33\gamma$, $\alpha - 1.33\gamma$, $\alpha - 4.0\gamma$. **16.31** R_e predicha = 0. **16.33** CNDO: (b), (d), (e), (f), (g). INDO: (d), (e), (f), (g). MNDO: (d), (e), (g). **16.34** −59.24 kcal/mol. **16.35** (a) AM1: 0.004 D, −24.3 kcal/mol; PM3: 0.005 D, −23.7 kcal/mol (el momento dipolar experimental es 0.08 D). (b) AM1: 1.317 Å, 98.8°, 1.98 D, 4.0 kcal/mol; PM3: 1.290 Å, 93.5°, 1.77 D, −0.9 kcal/mol. (c) AM1: 22.0 kcal/mol; PM3: 23.5 kcal/mol. **16.36** 1.25 kcal/mol para AM1; 1.4 kcal/mol para PM3. **16.37** $R_{CO} = 1.227$ Å, ∠HCH = 115.5°, 2.32 D, el menor número de onda es 1147 cm^{-1}. **16.38** D(CCCC) = 74.7° y $\mu = 0.01$ D para el confórmero gauche. 0.7 kcal/mol. **16.39** 1.48 D, 4.02 D, 7.4 kcal/mol. **16.40** El estado de transición tiene $R_{CH} = 1.298$ Å, $R_{CN} = 1.216$ Å, ∠HCN = 67.5°. **16.41** (a) 5, 7, 3, 3, 3. **16.43** MM+ de HyperChem da un resultado de 3.9 kcal/mol. **16.44** MM+ de HyperChem da un resultado de 2.3 kcal/mol. **16.48** (a) −25.32 kcal/mol; (b) −32.50 kcal/mol; (c) 6.29 kcal/mol. **16.49** (a) Disrotatorio; (b) Conrotatorio. **16.50** (a) Alta.

17.1 (b) 11.1 kcal/mol.

Índice de Materias